

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

## Die Copolymerisation des Acroleins mit einigen Vinylmonomeren

Polymere Acroleine. 9. Mitt.<sup>1)</sup>

VON ROLF C. SCHULZ, HARALD CHERDRON<sup>2)</sup> und WERNER KERN

(Eingegangen am 9. September 1958)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Die Copolymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium wird untersucht und die Copolymerisationsparameter folgender Systeme bestimmt: Acrolein/Acrylnitril ( $r_1 = 1,09$ ;  $r_2 = 0,77$ ); Acrolein/Acrylamid ( $r_1 = 2,0$ ;  $r_2 = 0,76$ ); Acrolein/Acrylsäuremethylester ( $r_1 = 0,2$ ;  $r_2 = 10,0$ ) und Acrolein/Vinylacetat ( $r_1 = 3,3$ ;  $r_2 = 0,1$ ). Ferner werden die Q- und e-Werte für Acrolein berechnet und sein Verhalten bei der Copolymerisation diskutiert.

### SUMMARY:

The copolymerisation of acrolein in aqueous medium has been investigated and the reactivity ratios of the following systems were determined: acrolein/acrylonitrile ( $r_1 = 1.09$ ;  $r_2 = 0.77$ ); acrolein/acrylamide ( $r_1 = 2.0$ ;  $r_2 = 0.76$ ); acrolein/methacrylate ( $r_1 = 0.2$ ;  $r_2 = 10.0$ ); acrolein/vinylacetate ( $r_1 = 3.3$ ;  $r_2 = 0.1$ ). Moreover the Q- and e-values were calculated for acrolein and its behaviour in copolymerisation is discussed.

### I. Einleitung

Die Möglichkeit, Acrolein oder  $\alpha$ -substituierte Acroleine mit anderen Monomeren zu copolymerisieren, ist in Patenten<sup>3)</sup> verschiedentlich schon erwähnt. Es sind aber noch keine Arbeiten bekannt, in denen Copolymerisationsparameter oder Q- und e-Werte für Acrolein berechnet werden.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß die radikalinduzierte Homopolymerisation des Acroleins, im speziellen die Redoxpolymerisation in wäßrigem Medium, die Merkmale einer normalen Vinylpolymerisation zeigt<sup>4)</sup> und außerdem die Übertragungskonstante des Monomeren nur in der Größenordnung  $10^{-3}$  liegt<sup>5)</sup>, war es von Interesse, auch die Co-

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung: R. C. SCHULZ, I. LÖFLUND und W. KERN, Makromolekulare Chem. **28** (1958) 58.

<sup>2)</sup> H. CHERDRON, Teil der Dissertation, Mainz 1958, D 77.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. USP 2657192.

<sup>4)</sup> R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **24** (1957) 141.

<sup>5)</sup> H. CHERDRON, unveröffentlichte Versuche

polymerisation des Acroleins zu studieren. Dazu wurden von einigen Monomerkombinationen mit Acrolein die Copolymerisationsparameter ermittelt und daraus die  $Q$ - und  $e$ -Werte berechnet. Diese Zahlenwerte ermöglichen quantitative Aussagen über die Reaktivität des Acroleins als Monomeres und als Makroradikal und seine Einordnung in die von PRICE<sup>6)</sup> bzw. WALL<sup>7)</sup> aufgestellte Reihe der Monomeren. Es sollte ferner versucht werden, die bei den Homopolymeren des Acroleins bekannten Umsetzungen<sup>8)</sup> auch an seinen Copolymeren durchzuführen. Über weitere Untersuchungen, durch ultrarotspektroskopische Messungen an Copolymeren Rückschlüsse auf die Struktur der Polyacroleine zu ziehen, soll getrennt berichtet werden.

Unter bestimmten Voraussetzungen und wenn man nur bis zu Umsätzen von maximal 15 % polymerisiert, läßt sich die Copolymerisation zweier Monomere durch folgende zweiparametrische Gleichung (MAYOSche Gleichung) beschreiben<sup>9)</sup>:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad (1)$$

Dabei sind  $[M_1]$  und  $[M_2]$  die molaren Konzentrationen der beiden Monomeren in der Ausgangsmischung,  $m_1$  und  $m_2$  die Molzahlen der beiden Monomerbausteine im Copolymerisat und  $r_1$  und  $r_2$  die Copolymerisationsparameter. Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Gleichung (1) wurde die von FINEMAN und ROSS<sup>10)</sup> vorgeschlagene ausgewählt. Setzt man nämlich:

$$f = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{und} \quad F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

dann läßt sich Gleichung (1) in zwei lineare Gleichungen umformen:

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (2)$$

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (3)$$

<sup>6)</sup> C. C. PRICE, J. Polymer Sci. **3** (1948) 772.

<sup>7)</sup> F. T. WALL, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 2050.

<sup>8)</sup> R. C. SCHULZ, Kunststoffe **47** (1957) 303.

<sup>9)</sup> F. R. MAYO und C. WALLING, Chem. Reviews **46** (1950) 191.

<sup>10)</sup> M. FINEMAN und F. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.

Trägt man nun einmal  $\frac{F}{f} (f-1)$  gegen  $\frac{F^2}{f}$  auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Neigung  $r_1$  und dem Ordinatenabschnitt  $-r_2$ . Umgekehrt ist beim Auftragen von  $\frac{f-1}{F}$  gegen  $f/F^2$  die Neigung der Geraden  $-r_2$  und der Ordinatenabschnitt  $r_1$ .

## II. Versuchsergebnisse

*Arbeitsweise:* Als Comonomere für das Acrolein wurden nur Monomere herangezogen, die sich zumindest teilweise in Wasser lösen. Somit ließ sich die bei der Homopolymerisation des Acroleins angewandte Methode der Redoxpolymerisation in wäßrigem Medium<sup>4)</sup> auch auf die Herstellung der Copolymeren übertragen. Die Reaktionstemperatur betrug immer 20°C. Da aber die Copolymerisationsparameter bei radikalischer Polymerisation nicht nur vom Reaktionsmedium und vom Initiator, sondern auch von der Temperatur in weiten Grenzen unabhängig sind, dürften sich unsere Ergebnisse mit Literaturangaben bei anderen Monomeren und anderen Temperaturen vergleichen lassen.

Die Copolymerisation wurde in einem Vierhalsrundkolben unter Reinststickstoff ( $< 10^{-3}\%$  O<sub>2</sub>) durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). Der Reaktionsansatz wurde in allen Fällen hinsichtlich der Wassermenge, der Gesamtmonomerenkonzentration und der Reaktionstemperatur konstant gehalten. Die Polymerisation wurde bei einem Umsatz unter 10% abgebrochen. Nach scharfem Trocknen der Copolymeren wurden Elementaranalysen ausgeführt und Ultrarotspektren angefertigt.

Abkürzungen und Substanzbezeichnungen werden im experimentellen Teil erläutert.

### 1. Copolymerisation mit Acrylnitril

#### a) Mit dem Redoxsystem Kaliumpersulfat/Silbernitrat

Die Polymerisation setzte in jedem Falle ohne Induktionsperiode ein. Die Copolymeren fielen als weiße, flockige Produkte aus. Sie waren in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln (Lösungsmitteltabelle siehe<sup>8)</sup>) unlöslich, lösten sich jedoch in wäßriger schwefliger Säure auf. Da ein Umfällen nicht möglich war, wurden die Produkte durch gründliches Digerieren und Auswaschen mit Wasser gereinigt und nach dem Trocknen analysiert. Auch bei reinem Polyacrylnitril lagen die Stickstoffgehalte immer zu tief (95,8%), so daß wir zur Berechnung der Parameter eine Korrektur vorgenommen haben, wie sie bei Copolymeren mit Acrylnitril üblich ist<sup>11)</sup>. Mit den aus zwei Bestimmungen gemittelten und korri-

<sup>11)</sup> F. M. LEWIS, C. WALLING, W. CUMMINGS, E. R. BRIGGS und F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1519.

gierten N-Gehalten wurden die in Tabelle 1 angegebenen Copolymerisationsparameter nach (2) und (3) berechnet (siehe Abb. 1).

Tab. 1. Copolymerisation von Acrolein (1) und Acrylnitril (2) mit Kaliumpersulfat und Silbernitrat in wäßrigem Medium. Ansatz: 200 ccm H<sub>2</sub>O, Monomerenverhältnis var., 0,91 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,57 g AgNO<sub>3</sub>; Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionszeit: 15 Min.

Molenbruch M <sub>1</sub>	Monomer M <sub>2</sub>	% N (Korr.)	Molenbruch m <sub>1</sub>	Polymer m <sub>2</sub>	Substanz- Bezeichnung
0,496	0,504	12,15	0,525	0,475	BM 3102
0,664	0,336	7,67	0,699	0,301	BM 3103
0,329	0,671	16,45	0,363	0,637	BM 3104
0,496	0,504	12,0	0,525	0,471	BM 3105

Aus Abbildung 1 entnimmt man als Werte für die beiden Parameter:

$$r_1 = \frac{1,12}{1,12} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{0,80}{0,87}$$

b) Mit dem Redoxsystem Wasserstoffperoxyd/Natriumnitrit

Wie schon erwähnt sind die nach Ia) dargestellten Copolymerisate auch bei hohen Anteilen an Acrylnitril in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nun liefert aber die Homopolymerisation des Acroleins mit Wasserstoffperoxyd/Natriumnitrit Polyacroleine, die u. a. in Dimethylformamid löslich sind<sup>4)</sup>. Da reines Polyacrylnitril darin ebenfalls löslich ist, war zu prüfen, ob dieses Initiatorsystem auf die Löslichkeit der Copolymeren einen Einfluß hat. Gearbeitet wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie oben nach Methode I (Oxydationsmittel vorgelegt und Reduktionsmittel langsam zugetropft).

Tab. 2. Copolymerisation von Acrolein (1) und Acrylnitril (2) mit Wasserstoffperoxyd und Natriumnitrit in wäßrigem Medium. Ansatz: 200 ccm H<sub>2</sub>O, Monomerenverhältnis var., 0,74 ccm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (30 %), 0,46 g Natriumnitrit, 4 ccm 2n Schwefelsäure; Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionszeit: 15. Min.

Molenbruch M <sub>1</sub>	Monomer M <sub>2</sub>	% N*) (Korr.)	Molenbruch m <sub>1</sub>	Polymer m <sub>2</sub>	Substanz- bezeichnung
0,496	0,504	11,78	0,541	0,459	BM 6104
0,372	0,628	14,68	0,429	0,571	BM 6105
0,621	0,379	8,65	0,659	0,341	BM 6106
0,433	0,567	13,30	0,482	0,518	BM 6107

\*) Acrylnitril ber. 26,39 % N.

Auch hierbei setzte die Polymerisation ohne Induktionsperiode ein und die Copolymerisate schieden sich in feinen Flocken ab. Die so erhaltenen Produkte waren, unabhängig von der Zusammensetzung, löslich unter anderem in Dimethylformamid und Pyridin und auch in wäßriger  $\text{SO}_2$ -Lösung. Aus Abbildung 1 entnimmt man als Parameter:

$$r_1 = \frac{1,08}{1,05} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{0,71}{0,59}$$

Mit den unter Ia) gefundenen Werten ergeben sich unter Berücksichtigung der Fehler bei der graphischen Auswertung als Mittelwerte der Copolymerisationsparameter für Acrolein und Acrylnitril:

$$r_1 = 1,09 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad r_2 = 0,77 \pm 0,1$$

### 2. Copolymerisation mit Acrylsäuremethylester

Die Polymerisation setzte nur in den Fällen sofort ein, bei denen im Monomerenmisch das Acrolein in großem Überschuß war; ansonsten trat eine Verzögerung von etwa 5 Minuten ein. Die Copolymerisate waren in feuchtem Zustand sehr zäh. Nach der Trocknung waren sie hart und schlecht zu pulverisieren. Sie waren in organischen Lösungsmitteln unlöslich, lösten sich aber in wäßriger schwefliger Säure. Zur Reinigung wurden die Produkte 3 Stunden lang mit Äther extrahiert.

Tab. 3. Copolymerisation von Acrylsäuremethylester (1) und Acrolein (2) mit Kaliumpersulfat/Silbernitrat. Ansatz: 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , Monomerenverhältnis var., 0,455 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 0,228 g  $\text{AgNO}_3$ . Reaktionstemperatur:  $20^\circ\text{C}$ , Reaktionszeit: 20 Min.

Molenbruch $M_1$	Monomer $M_2$	% C	Molenbruch $m_1$	Polymer $m_2$	Substanz- bezeichnung
0,427	0,573	56,54	0,872	0,128	BM 3201
0,100	0,900	57,04	0,800	0,200	BM 3202
0,120	0,880	56,96	0,807	0,193	BM 3203
0,307	0,693	56,64	0,857	0,143	BM 3204

Hieraus findet man als Copolymerisationsparameter für Acrolein und Acrylsäuremethylester:

$$r_1 = 0,2 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad r_2 = 10,0 \pm 0,2$$

### 3. Copolymerisation mit Acrylamid

Bei der Copolymerisation des Acroleins mit Acrylamid war wiederum zu beobachten, daß mit steigendem Anteil des Acrylamids in der Monomerenmischung die Polymerisation verzögert wird. So setzte bei den

Versuchen BM 3301 und BM 3304 die Reaktion erst nach 30 Minuten ein, während in den beiden anderen Fällen sich sofort Polymerisate abschieden. Die Copolymerisate waren nach dem Trocknen sehr hart und

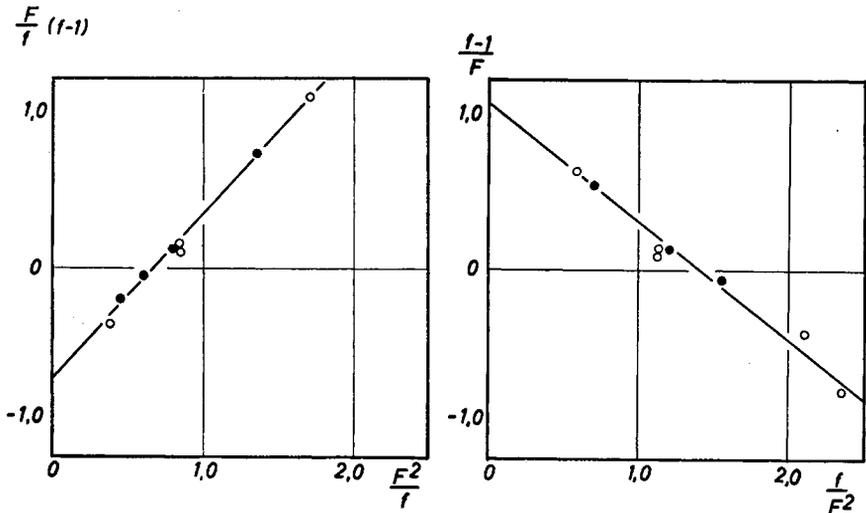


Abb. 1: Copolymerisation von Acrolein mit Acrylnitril in wäßrigem Medium bei 20°C.  
 ○ = Kaliumpersulfat/Silbernitrat; ● = Wasserstoffperoxyd/Natriumnitrit

ließen sich schwer zerreiben. Auch waren sie nur in wäßriger schwefliger Säure, nicht aber in organischen Lösungsmitteln löslich, so daß sie durch dreistündiges Extrahieren mit Äther gereinigt werden mußten. Die angegebenen N-Gehalte sind Mittelwerte aus zwei Bestimmungen nach Dumas (nicht korrigiert).

Tab. 4. Copolymerisation von Acrolein (1) und Acrylamid (2) mit Kaliumpersulfat und Silbernitrat in wäßrigem Medium. Ansatz: 200 ccm H<sub>2</sub>O, Monomerenverhältnis var., 0,91 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,57 g AgNO<sub>3</sub>; Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionszeit: 20–60 Min.

Molenbruch Monomer M <sub>1</sub>	Molenbruch Monomer M <sub>2</sub>	% N	Molenbruch Polymer m <sub>1</sub>	Molenbruch Polymer m <sub>2</sub>	Substanzbezeichnung
0,507	0,493	8,97	0,603	0,397	BM 3301
0,618	0,382	5,92	0,747	0,253	BM 3302
0,719	0,281	4,27	0,822	0,178	BM 3303
0,389	0,611	11,60	0,510	0,490	BM 3304

Daraus ergeben sich als Parameter für Acrolein und Acrylamid:

$$r_1 = 2,0 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad r_2 = 0,76 \pm 0,02$$

4. Copolymerisation mit Vinylacetat

Wie in den beiden vorhergegangenen Beispielen setzte auch hier die Polymerisation nur bei hohen Anteilen an Acrolein im Monomerenmisch sofort ein. Die entstandenen Copolymerisate waren weiße flockige Produkte, die sich nur in wäßriger schwefliger Säure lösten. Von den getrockneten Polymerisaten wurde der Acetylgruppengehalt bestimmt und daraus die Parameter berechnet.

Tab. 5. Copolymerisation von Acrolein (1) und Vinylacetat (2) mit Kaliumpersulfat und Silbernitrat in wäßrigem Medium. Ansatz: 200 ccm H<sub>2</sub>O, Monomerenverhältnis var., 1,36 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,85 g AgNO<sub>3</sub>; Reaktionstemperatur: 20°C, Reaktionszeit: 30 Min.

Molenbruch Monomer M <sub>1</sub>	Monomer M <sub>2</sub>	Acetyl %	Molenbruch Polymer m <sub>1</sub>	Polymer m <sub>2</sub>	Substanzbezeichnung
0,581	0,419	9,34	0,841	0,159	BM 3501
0,734	0,266	7,45	0,900	0,100	BM 3502
0,822	0,178	4,90	0,940	0,060	BM 3503
0,458	0,542	14,23	0,790	0,210	BM 3504

Als Copolymerisationsparameter für Acrolein und Vinylacetat findet man hieraus:

$$r_1 = 3,33 \pm 0,1 \quad \text{und} \quad r_2 = 0,1 \pm 0,05$$

In Abbildung 2 sind alle mit Acrolein ausgeführten Copolymerisationen in einem Copolymerisationsdiagramm dargestellt.

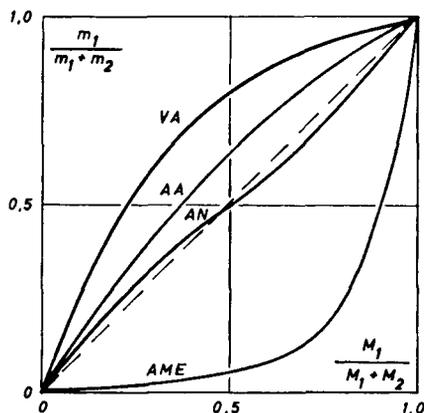


Abb. 2. Copolymerisationsdiagramme im System Acrolein und Vinylacetat (VA), Acrylamid (AA), Acrylnitril (AN), Acrylsäuremethylester (AME) bei der Redoxpolymerisation in wäßrigem Medium bei 20°C. Abszisse: Molenbruch Acrolein im Monomerenmisch; Ordinate: Molenbruch Acrolein im Copolymerisat. Unterbrochene Linie: Idealfall für  $r_1 = r_2 = 1$

### III. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Copolymerisationsparameter charakterisieren jeweils nur ein bestimmtes Monomerenpaar. Man kann aber davon ausgehend auch Zahlenwerte berechnen, die ganz allgemein das Verhalten des betreffenden Monomeren bei der Copolymerisation beschreiben. Mit Hilfe der im vorstehenden Abschnitt ermittelten Parameter sollen diese Größen für das Acrolein berechnet werden.

#### 1. Berechnung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit

Die reziproken Werte von  $r_1$  und  $r_2$  liefern unmittelbar relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion verschiedener Monomere mit ein und demselben Makroradikal. Sind von einem Monomeren solche relativen Geschwindigkeitskonstanten bekannt, dann kann man anhand einer von MAYO und WALLING<sup>9)</sup> aufgestellten Reaktivitätsreihe die Copolymerisationsparameter nicht untersuchter Monomerenpaare abschätzen. Auf Grund unserer Ergebnisse kann man das Acrolein in dieser Reihe etwa in der Mitte einordnen. Es zählt damit zu den Monomeren, die selbst reaktionsfreudiger sind als die aus ihnen entstehenden Makroradikale. So reagiert z. B. das monomere Acrolein mit einem Vinylacetatmakroradikal\*) rund 30 mal so schnell, wie ein Acroleinmakroradikal\*) mit monomerem Vinylacetat. Das hängt offenbar damit zusammen, daß die  $\pi$ -Elektronen der C-C-Doppelbindung des Acroleins durch die Konjugation mit der Carbonylgruppe aktiviert sind, wodurch das Monomere reaktionsfreudig, das Makroradikal aber infolge der möglichen Resonanzstabilisierung entsprechend stabiler und reaktionsträger wird.

Da ein binäres Gemisch von Monomeren durch zwei Copolymerisationsparameter charakterisiert ist, kann man rein formell eine Einteilung in drei extreme Typen von binären Copolymerisationen nach dem Wert des Produktes  $r_1 \cdot r_2$  vornehmen, wie es WALL<sup>7)</sup> vorgeschlagen hat. Dieses Produkt der Copolymerisationsparameter drückt die Tendenz zum alternierenden Wachstum aus, so daß man nun die verschiedenen Monomeren in einer Reihe anordnen kann, derart, daß die Neigung zum Alternieren mit dem Abstand zweier Monomere innerhalb dieser Reihe zunimmt. Eine solche Aufstellung wurde in Tab. 6 vorgenommen. Die Zahlenwerte sind im wesentlichen der Veröffentlichung von MAYO<sup>9)</sup> entnommen. Die kursiv gedruckten Werte wurden aus Daten der neueren Literatur berechnet, die fettgedruckten stammen aus eigenen Versuchen.

\*) Wir verstehen darunter das Makroradikal eines Copolymeren mit dem genannten Monomeren als radikalischem Kettenende.



Aus diesen Gleichungen wurden auch für das Acrolein die  $Q$ - und  $e$ -Werte berechnet. Da die Gleichungen (6) und (7) bei Werten von  $r_1 \cdot r_2 > 1$  zu imaginären Zahlen führen, haben wir unseren Berechnungen die Copolymerisationsparameter des Systems Acrolein/Acrylnitril zugrunde gelegt. Für Acrylnitril ist  $Q = 0,34$  und  $e = 1,1$ ; damit erhält man aus (6) und (7) für Acrolein:

$$e = 0,88 \quad \text{und} \quad Q = 0,55$$

Das Acrolein hat damit, wie zu erwarten, einen positiven  $e$ -Wert: Die Carbonylgruppe ist ein Elektronenacceptor; sie erteilt zwangsläufig der C-C-Doppelbindung eine positive Gesamtladung. Damit wird aber die aus Tab. 6 gemachte Aussage bestätigt, daß das Acrolein wenig Neigung zur alternierenden Copolymerisation zeigt. Denn wegen:

$$\ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2$$

kann ein alternierendes Wachstum nur mit solchen Monomeren erfolgen, die sich in den  $e$ -Werten stark vom Acrolein unterscheiden. Wie aus dem  $Q$ - $e$ -Diagramm von PRICE<sup>6)</sup> hervorgeht, sind das aber nur wenige Monomere (z. B. 1,3,13,15,16 in Tab. 7).

Der  $Q$ -Wert, als Maß für die Resonanzstabilisierung, ordnet das Acrolein wiederum bei den Monomeren ein, die selbst reaktionsfähiger sind, als die aus ihnen entstehenden Radikale.

Somit verhält sich das Acrolein in allen aus der Copolymerisation ableitbaren Größen wie die bisher untersuchten Acrylmonomeren.

Tab. 7.  $Q$ - und  $e$ -Werte für Acrolein im Vergleich mit anderen Monomeren

Monomeres	$e$	$Q$	Index
Butadien . . . . .	-0,8	1,33	1
Styrol . . . . .	(-0,8)	(1,0)	2
Vinylacetat . . . . .	-0,5	0,03	3
Vinylchlorid . . . . .	0,3	0,05	4
2,5-Dichlorstyrol . . . . .	0,4	1,67	5
Methacrylsäuremethylester . . . . .	0,4	0,74	6
Vinylidenchlorid . . . . .	0,6	0,2	7
Acrylsäuremethylester . . . . .	0,6	0,42	8
Acrolein . . . . .	0,88	0,55	9
Acrylamid . . . . .	1,0	0,6	10
Methylvinylketon . . . . .	0,7	1,0	11
Acrylnitril . . . . .	1,1	0,34	12
Isobutylen . . . . .	-1,1	0,2	13
Acrylsäure . . . . .	1,0	1,58	14
Vinyläthylharnstoff . . . . .	-1,6	0,14	15
Vinylpyrrolidon . . . . .	-1,6	0,11	16

IV. Experimenteller Teil

1. Reinigung der Monomeren

Die Reinigung der flüssigen Monomeren erfolgte durch Destillation über eine 80 cm lange, mit einem Heizmantel umwickelte Füllkörperkolonne im elektrisch beheizten Wasserbad unter Reinstickstoff ( $< 10^{-3} \% O_2$ ).

Acrolein . . . . .	Sdp. 52,5°C
Acrylnitril . . . . .	Sdp. 76,5°C
Acrylsäuremethylester . . . . .	Sdp. 75–78°C
Vinylacetat . . . . .	Sdp. 73,0°C

Die Monomeren wurden gleich nach der Destillation weiterverwendet.

2. Ausführung der Polymerisation

Als Reaktionsgefäß wurde ein Vierhalskolben mit Anschützaufsatz für den Rückflußkühler und KPG-Rührer, mit Tropftrichter, Thermometer sowie Stickstoff-Zu- und Ableitung bzw. Vacuumleitung benutzt. Nachdem die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit reinstem Stickstoff luftfrei gemacht worden war, wurde das Oxydationsmittel in sauerstoff-freiem Wasser von 20°C im Reaktionskolben gelöst und dann aus einer graduierten Vorlage das Acrolein und das Comonomere zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde unter stetigem Rühren und Einleiten von Stickstoff die Lösung des Reduktionsmittels in Wasser zugefügt. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, das Polymere abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Anschließend wurden die Polymerisate im Vacuum bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurden in allen Fällen nur solche Mengen an Monomergemischen eingesetzt, die in der vorgelegten Wassermenge vollständig löslich waren.

3. Löslichkeitstabellen

Tab. 8. Löslichkeit der Monomermischungen in 100 ccm Wasser bei Zimmertemperatur

AN ccm	AC ccm	Oberphase ccm	AME ccm	AC ccm	Oberphase ccm	VA ccm	AC ccm	Oberphase ccm
9,0	0	0	5,0	0	0	2,4	0	0
0	20,9	0	2,0	20,0	0	4,0	10,0	0
5,0	13,0	0	2,0	22,0	1	6,0	10,0	2,5
5,0	15,0	2	3,0	16,0	0	3,0	15,0	4,0
7,0	10,0	1	4,0	12,0	1	4,0	20,0	2,5
			5,0	5,0	0			

#### 4. *Substanzbezeichnung*

BM bedeutet ein durch Redoxpolymerisation erhaltenes Copolymerisat des Acroleins. Die erste Ziffer der folgenden vierstelligen Zahl kennzeichnet das Redoxsystem (3: Kaliumpersulfat/Silbernitrat; 6: Hydroperoxyde/Nitrite). Die zweite Ziffer bezeichnet das Monomere bzw. bei den Copolymerisaten das betreffende Comonomere des Acroleins.

Es bedeutet:	0: Acrolein	(AC)
	1: Acrylnitril	(AN)
	2: Acrylsäuremethylester	(AME)
	3: Acrylamid	(AA)
	4: Vinylacetat	(VA)

Die beiden letzten Ziffern sind die fortlaufenden Versuchsnummern.

Für die Förderung dieser Untersuchung sprechen wir der **DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT** und der Firma **DEGUSSA**, Frankfurt-Main, auch an dieser Stelle unseren Dank aus.