

Title           Copolymerization studies of methyl methacrylate-  
styrene and acrylonitrile-styrene.

Thesis           Master of Science (Chemistry)  
Chiang Mai University, 1978.

Name            Kasem Piritaburana

## ABSTRACT

The synthesis of methyl methacrylate-styrene (MMA-ST) copolymers has been carried out using three different types of initiating system. The first type, leading to free radical copolymerization, involved the use of benzoyl peroxide as the initiator at 60°C, whilst the second, resulting in anionic copolymerization, employed butyl lithium in benzene as the catalyst at -50°C; finally, the third type, that of cationic copolymerization, utilized aluminium trichloride in nitrobenzene as the catalyst at 25°C. Subsequently, the relative compositions of copolymers prepared via these three routes were studied by infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

Experimentally, the composition of a copolymer chain, in terms of the mole fractions of MMA and ST which comprise

it, depends on the concentration ratio of the initial monomer feed and also on the monomer reactivity ratios. IR spectra of the copolymers, exhibiting, as they do, a carbonyl stretching vibration (from MMA) at  $5.78 \mu\text{m}$  and an aromatic band (from ST) at  $6.15 \mu\text{m}$ , indicate that a linear relationship exists between the absorbance ratio of these two peaks and the copolymer (MMA:ST) composition. Furthermore, IR analysis has also been able to demonstrate that whereas equimolar monomer concentrations of MMA and ST do, in actual fact, lead to roughly 50:50 free radical copolymer compositions, equimolar MMA:ST anionic and cationic reactions yield copolymers into which are incorporated much more and much less MMA respectively than would have been expected. The reasons for this are clearly associated with the electronic structures of the two monomers which, on the one hand, sees MMA strongly activated towards anionic initiation, by virtue of its electron-withdrawing methacrylate group, yet correspondingly deactivated when it comes to cationic initiation - and vice versa, although to a lesser extent, for styrene.

At the same time, NMR analysis of the copolymers was able to confirm these findings through resonance area ratioing of the methoxy proton resonance (from MMA) at 3.6 ppm. and the aryl proton resonance (from ST) at 6.3-7.3 ppm.

Finally, this copolymerization study was extended to include acrylonitrile-styrene (ACN-ST) copolymers, prepared most easily by benzoyl peroxide initiated free radical means. However, the ACN-ST copolymers prepared in this and other ways proved to be less amenable to compositional analysis due to their generally lower solubility in common IR film - forming and NMR solvents.

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาโคโพลิเมอร์ เซลล์ของ เมทิล เมทาครีเลท-สไตรีน และอครีโลไนไตรล-สไตรีน
วิทยานิพนธ์	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาเคมี) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2521
ชื่อ	เกษม พิภพธีรบุตร

## บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ methyl methacrylate-styrene (MMA-ST) copolymers โดยใช้ initiators ต่างกัน 3 แบบ แบบแรกคือ free radical copolymerization โดยใช้ benzoyl peroxide เป็น initiator ที่  $60^{\circ}\text{C}$  แบบสองคือ anionic copolymerization ใช้ butyl lithium ใน benzene เป็น catalyst ที่  $-50^{\circ}\text{C}$  สุดท้ายเป็นแบบที่สามคือ cationic copolymerization ใช้ aluminium trichloride ใน nitrobenzene เป็น catalyst ที่  $25^{\circ}\text{C}$  ซึ่งอัตราส่วนความเข้มข้นของ copolymers ที่เตรียมได้ทั้ง 3 แบบนี้ นำมาศึกษาโดย infrared (IR) และ nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy

จากการทดลองพบว่า copolymer chains ประกอบด้วย mole fraction ของ MMA และ ST ต่าง ๆ กัน ทั้งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของ monomers ทั้งสองที่เตรียม และ monomer reactivity ratios. IR spectra ของ copolymers บอกตำแหน่งของ carbonyl stretching vibration (จาก MMA) ที่  $5.78 \mu\text{m}$  และ aromatic band (จาก ST) ที่  $6.25 \mu\text{m}$  พบว่าความ

สัมพันธ์ระหว่าง copolymer (MMA:ST) composition และอัตราส่วนของ absorbance เป็นเส้นตรง และเมื่อความเข้มข้นของ monomers ทั้งสองที่ใช้เตรียมเท่ากัน พบว่า free radical, anionic และ cationic copolymerization มี copolymer composition ของ MMA-ST ประมาณ 50:50, MMA fractions มาก และ MMA fractions น้อยกว่า ST units มากภายใน copolymer chain ตามลำดับ ผลอันนี้เนื่องมาจากคุณสมบัติของ electronic structure ของ monomers ทั้งสอง

ในการศึกษาโดย NMR spectroscopy นั้น เป็นการยืนยันผลที่ได้จากการศึกษาโดย IR spectroscopy ซึ่ง NMR spectra บอกตำแหน่งของ methoxy proton resonance (จาก MMA) ที่ 3.6 ppm. และ aryl proton resonance (จาก ST) ที่ 6.3-7.3 ppm.

จากการศึกษา copolymerization นี้ ยังนำไปประยุกต์ถึง copolymers อื่น ๆ ใดด้วย ในที่นี้ได้เตรียม acrylonitrile-styrene (ACN-ST) copolymers โดยใช้ benzoyl peroxide เป็น initiator นำมาศึกษาโดย IR spectroscopy แต่เป็นที่น่าเสียดายที่หาไม่สามารถศึกษาด้วย NMR spectroscopy ได้บ้างสมบูรณ์เพราะมีปัญหากับการละลายของ copolymers ชนิดนี้