

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Freiburg/Br.

Über die Polymerisation des Acrylnitrils und Polyacrylnitril^{1, 2)}

Von **Werner Kern** und **Helmut Fernow**

(Eingegangen am 7. April 1941)

Zu den wichtigsten, synthetischen, organischen Werkstoffen gehören die Polymerisationsprodukte von Vinyl- und Acrylverbindungen. Jede dieser ungesättigten Verbindungen verleiht den aus ihnen hergestellten Polymerisaten oder Mischpolymerisaten besondere Eigenschaften, die die ausgedehnte Anwendung dieser Stoffe möglich machen. Das Acrylnitril wird technisch in großem Maßstab angewandt, und zwar hauptsächlich als Komponente bei der Mischpolymerisation; es verleiht den Mischpolymerisaten besondere Eigenschaften, wie z. B. eine Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel³⁾. Polyacrylnitril ist im Gegensatz zu den meisten anderen Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wegen dieses eigenartigen Verhaltens der Polymerisate wurden die Polymerisation des Acrylnitrils und seine Polymerisationsprodukte von uns einer Untersuchung unterzogen.

Durch Polymerisation von Vinylverbindungen kann man je nach der Art des Monomeren und der Wahl der Versuchsbedingungen lösliche oder unlösliche Polymerisate erhalten. Styrol, Vinylacetat, Acrylsäure- und Methacrylsäureester einwertiger Alkohole, Methacrylsäurenitril geben lösliche Polymerisate. Die Polymerisation von Divinylbenzol dagegen, ebenso

¹⁾ Inaug.-Diss., Freiburg/Br.

²⁾ 302. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 301. Mitteilung: H. Staudinger, J. prakt. Chem. 160, 245 (1942).

³⁾ z. B. im Perbunan der I. G. Farbenindustrie A.-G.

diejenige von Acrylnitril liefert unlösliche Polymere. Vinylmethylketon, Butadien und andere ergeben je nach den Versuchsbedingungen lösliche oder unlösliche Produkte.

Die Konstitution der löslichen Polymeren ist, hauptsächlich durch die Arbeiten von H. Staudinger¹⁾ und seiner Schule, in großen Zügen bekannt. Diese Stoffe sind aus Makromolekülen aufgebaut, in denen zahlreiche Kohlenstoffatome durch Hauptvalenzen zu langen, Seitengruppen tragenden Kohlenstoffketten, gebunden sind. Man nimmt heute an, daß die Makromoleküle des Polystyrols²⁾ mehr oder weniger starke Verzweigungen aufweisen, während diese Frage beim Polyvinylacetat und beim Polymethacrylsäuremethylester noch nicht endgültig entschieden ist.

Aus Divinylverbindungen werden meist unlösliche Polymerisate erhalten; die Ursache der Unlöslichkeit ist hier bekannt³⁾. Während Monovinylverbindungen, wenn man von Komplikationen wie der erwähnten Verzweigungsreaktion absieht, zu linearen löslichen Makromolekülen polymerisieren, ergeben Divinylverbindungen meist vernetzte und daher unlösliche Produkte. Solche vernetzte Polymerisate sind aus dreidimensionalen Makromolekülen aufgebaut; man erhält sie z. B. aus p-Divinylbenzol³⁾, Divinyläther⁴⁾, Hydrochinondiacylat⁵⁾, ebenso aus Butadien. Durch ihre Unlöslichkeit wird die Untersuchung solcher Stoffe natürlich sehr erschwert, ja sogar unmöglich gemacht, da alle Untersuchungsmethoden über die Größe und Gestalt der Makromoleküle den gelösten Zustand zur Voraussetzung haben.

Während die Unlöslichkeit von Polymerisaten aus Divinylverbindungen verständlich ist, ist die Unlöslichkeit von Polyacrylnitrilen nicht ohne weiteres erklärbar. Auf Grund der gesicherten Anschauungen über die Polymerisation ungesättigter

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin, 1932; Organische Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl. 1941.

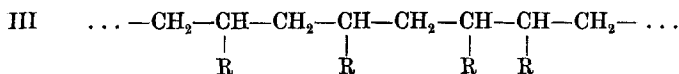
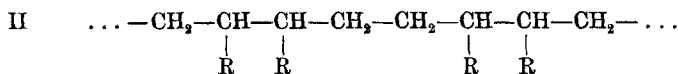
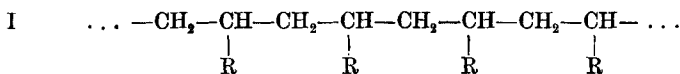
²⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2334 (1935).

³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda **68**, 1618 (1935).

⁴⁾ K. G. Blaikie u. R. N. Crozier, Ind. Eng. Chem. **28**, 1158 (1936).

⁵⁾ W. Kern; Kunststoffe **28**, 257 (1938).

Verbindungen kann die Polymerisation solcher Verbindungen zu Molekülketten der folgenden Art führen¹⁾:



Dabei ist nach Untersuchungen an zahlreichen polymeren Vinylverbindungen²⁾ wie Polystyrol, Polyvinylacetat (Polyvinylalkohol), Polyvinylchlorid bei diesen der Konstitution I der Vorrang zu geben. Polymere Acryl- und Methacrylverbindungen³⁾ besitzen dagegen die Struktur II, vielleicht auch III. Es ist wahrscheinlich, daß das polymere Acrylnitril ebenso gebaut ist, wenn auch I nicht ausgeschlossen werden kann. Von linearen Molekülketten mit seitenständigen Cyangruppen, wie sie unter I, II und III formuliert sind, müßte man Löslichkeit in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln erwarten. Polyacrylnitril ist aber völlig unlöslich; es ist bisher kein organisches Lösungsmittel bekannt, das Polyacrylnitril löst⁴⁾. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Polymerisation des Acrylnitrils und seine Polymerisationsprodukte zu untersuchen und die Ursache für deren Unlöslichkeit zu ergründen. Wenn auch dieses Ziel nicht vollständig erreicht

¹⁾ W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Aufl., I. Bd., Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1942, S. 25.

²⁾ H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1782 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931); H. Staudinger u. A. Steinhofer, ebenda 517, 35 (1935); C. S. Marvel u. C. E. Denoon jr., J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938); C. S. Marvel, J. H. Sample u. M. F. Roy, ebenda 61, 3241 (1939).

³⁾ C. S. Marvel u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939); C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 61, 3244 (1939).

⁴⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit (Mitte des Jahres 1940) erhielten wir Kenntnis von dem D.R.P. 631527, in dem die Löslichkeit von Polyacrylnitril in konz. wäßrigen Lösungen anorganischer Salze, insbesondere von LiBr, NaSCN, ZnCl₂, mitgeteilt wird. Dadurch erhält das Problem der Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils ein neues Gesicht.

wurden, so wurden doch zahlreiche Beobachtungen über die Polymerisation des Acrylnitrils und über seine Polymerisationsprodukte gemacht, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

I. Thermische und katalytische Polymerisation von Acrylnitril; Lösungspolymerisation

Mit reinem monomerem Acrylnitril^{1), 2)} wurde eine Reihe von Polymerisationsversuchen ausgeführt mit dem Ziel, zu löslichen Polymerisaten zu gelangen. Die Untersuchung solcher löslicher Polymeren sollte einen Rückschluß auf die Konstitution der unlöslichen Produkte ermöglichen. Dazu wurden die Polymerisationsbedingungen sorgfältig abgetastet.

Zunächst wurde festgestellt, daß eine Polymerisation allein durch Einwirkung von Wärme nicht eintritt. Es wurden Temperaturen bis 160° C angewandt, ohne daß Polymerisation beobachtet werden konnte; dagegen polymerisiert z. B. Styrol in der Wärme, wenn auch wesentlich langsamer als bei Zusatz von Katalysatoren. Nicht sorgfältig gereinigtes Acrylnitril zeigt Wärmepolymerisation und verändert sich auch schon bei längerem Stehen.

Weiterhin wurde die Polymerisation mit Katalysatoren untersucht. Verwendet wurde in der Hauptsache Benzoylperoxyd. Bei der Anwendung von Tetralinperoxyd als Katalysator treten keine grundsätzlich anderen Erscheinungen auf; die Polymerisation verläuft langsamer; Tetralinperoxyd ist ein schwächerer Beschleuniger als Benzoylperoxyd. Die angewendeten Katalysatorkonzentrationen bewegten sich zwischen 0,001 und 5%, die Polymerisationstemperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100° C. Wie auch bei anderen ungesättigten Verbindungen nimmt mit steigender Temperatur und Katalysatorkonzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit zu.

¹⁾ Ausgangsprodukt für die laboratoriumsmäßige Darstellung ist das Äthylencyanhydrin, das mit Phosphorpenoxyd dehydratisiert wird. Ch. Moureu u. R. L. Brown, Bull. Soc. chim. France (4) 27, 901 (1920). Durch mehrmaliges Fraktionieren über P₂O₅ wurde das Acrylnitril in reiner Form erhalten. Außer diesem Produkt stand uns ein technisches Acrylnitril der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung, das ebenfalls zur weiteren Reinigung mehrmals über P₂O₅ destilliert wurde. Der Siedepunkt des reinen Acrylnitrils liegt bei 75—76° C (unkorr.). Das Produkt gab die folgenden Analysenwerte:

C ₃ H ₃ N	Ber. C 67,92	H 5,66	N 26,42
	Gef. „ 67,97	„ 6,02	„ 26,34

²⁾ Der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sprechen wir hiermit unseren besten Dank aus für die Überlassung von technischem Acrylnitril.

Bei der katalytischen Polymerisation von Acrylnitril mit Benzoylperoxyd läßt sich eine deutliche Temperaturschwelle beobachten, unterhalb derer die Polymerisation nur äußerst langsam vor sich geht. Sie liegt bei etwa 30°C. Unterhalb dieser Temperatur tritt lediglich Gelbfärbung des Acrylnitrils auf, das dabei aber noch völlig klar und flüssig bleibt, während bei einer Temperaturerhöhung um 5°C die Polymerisation einsetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst, dann fallen weiße Flocken aus; die polymeren Ausscheidungen nehmen immer mehr zu, bis die Polymerisation beendet ist. Es ist dies ein Verlauf, wie er sich in ähnlicher Form bei allen Polymerisationen zeigt, bei denen das Polymerisat im Monomeren unlöslich ist¹⁾.

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit, die nicht quantitativ gemessen wurde, diene z. B. die folgende Angabe als Anhaltspunkt: Die Polymerisation von 1 g reinem Acrylnitril mit 1% Benzoylperoxyd ist bei 100° in etwa 20 Minuten beendet. Aber selbst nach mehrtägigem Erwärmen auf 100° ist, insbesondere bei größeren Ansätzen, noch monomeres Acrylnitril vorhanden; die Mengen an nicht polymerisiertem Acrylnitril können bis zu 40% betragen und lassen sich auch durch längeres Erwärmen nicht verringern. Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion läßt sich kein Benzoylperoxyd mehr nachweisen. Es ist also bei der Polymerisation oder auch bei Nebenreaktionen verbraucht worden. Bei hohen Katalysatorkonzentrationen (z. B. 5%) und hohen Temperaturen (z. B. 90°) setzt die Polymerisation sehr stürmisch ein, so daß heftige Explosionen eintreten können²⁾.

Es ist beim Acrylnitril nicht möglich, durch hohe Katalysatorkonzentrationen lösliche Polymerisate zu erhalten, wie dies bei anderen Vinyl- oder Acrylverbindungen der Fall ist; bei diesen entstehen dabei Produkte niedrigen Durchschnittspolymerisationsgrades, die in Lösungsmitteln leicht auflösbar sind und niederviscose Lösungen geben.

Die Polyacrylnitrile, die unter recht verschiedenen Bedingungen (Katalysatorkonzentration, Temperatur) erhalten wurden, zeigen in ihrem Aussehen keine Unterschiede, wenn auch die Geschwindigkeiten bei der Polymerisation sehr große Unterschiede aufweisen. Sämtliche durch Blockpolymerisation er-

¹⁾ So ist Polycyclopentadien in Cyclopentadien, ebenso Polyacrylsäure in Acrylsäure unlöslich. H. Staudinger u. E. Urech, *Helv. chim. Acta* 12, 1107 (1929); ferner H. Staudinger, *Ber. dtsch. Ges.* 53, 1073 (1920).

²⁾ Beim Methacrylsäuremethylester ist der explosive Verlauf der Polymerisation von G. V. Schulz u. F. Blaschke, *Ztschr. Elektrochemie angew. physik. Chem.* 47, 749 (1941), eingehend untersucht worden.

haltenen Produkte sind in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Auch die Polymerisation in Lösung (Toluol, Benzotrinitril, Aceton, Acetonitril u. a.) liefert keine löslichen Polymerisate. Die gebildeten Polymeren fallen als unlösliche Produkte aus. Nur ein sehr geringer Anteil bleibt in Lösung und kann mit Fällungsmitteln (z. B. Methanol) als schwache Trübung ausgefällt werden. In feuchtem Zustand ist eine teilweise Wiederauflösung dieser Fällungen möglich. Wurden diese Fällungen aber abgetrennt und getrocknet, so sind die Produkte völlig unlöslich geworden. In konz. Schwefelsäure sind die Polyacrylnitrile löslich, allerdings nur unter teilweiser Verseifung.

II. Eigenschaften von Polyacrylnitrilen

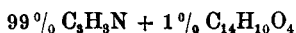
Die erhaltenen Polyacrylnitrile sind weiße bis gelb gefärbte, pulverige oder bröcklige Massen, die sich leicht pulverisieren lassen. Sie haben das Aussehen von hemikolloiden Linear-kolloiden¹⁾, also z. B. von niedrig-polymeren Polystyrolen. Die Polymerisate sind nicht thermoplastisch; ein Erweichungspunkt war nicht feststellbar. Bis 300°C erfolgt keine Veränderung; bei etwa 350°C tritt Zersetzung ein. Dieses Verhalten steht in krassem Gegensatz zu demjenigen anderer Polyvinylverbindungen wie z. B. Polystyrol, Polyvinylacetat oder Polymethacrylester, die niedrige Erweichungspunkte zeigen. Ganz allgemein scheinen bei hochmolekularen Verbindungen Erweichungspunkt und Löslichkeit in einem Zusammenhang zu stehen; mit steigendem Erweichungspunkt wird die Anzahl der Lösungsmittel kleiner.

Im Hinblick auf die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist die Frage von Interesse, ob die Polyacrylnitrile kristallisiert sind. Die röntgenographische Untersuchung²⁾ ergab neben einem breiten Hals auch Interferenzen, die auf kristallisierte Anteile schließen lassen.

¹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl. 1941, S. 125.

²⁾ Herrn Doz. Dr. Plötze, Physikal. Institut der Univers. Freiburg i. Br., sind wir für die Herstellung von Debye-Scherrer-Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Zur Charakterisierung der untersuchten Polyacrylnitrile sei noch die Elementaranalyse eines Polymerisates angegeben, das unter Zusatz von 1% Benzoylperoxyd erhalten wurde. Da sich die Produkte nicht reinigen lassen, muß der Gehalt an Benzoylperoxyd berücksichtigt werden.



Ber. C 67,93 H 5,64 N 26,16 Gef. C 67,70 H 5,92 N 25,66

Der zu niedrige Stickstoffwert rührt nicht etwa von einer Verunreinigung des monomeren Acrylnitrils her, da ja dessen Elementaranalyse gut stimmende Werte zeigt (S. 284), sondern viel eher von einer Abspaltung von Blausäure, die während der Polymerisation stattfindet. Auf diese Blausäureabspaltung, die in Parallele zu der Chlorwasserstoffabspaltung bei der Polymerisation von Vinylchlorid¹⁾ steht, werden wir im folgenden Abschnitt eingehen.

III. Über das Auftreten von Blausäure bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Acrylnitril

Bei der Polymerisation des Acrylnitrils mit Benzoylperoxyd wurde folgende Beobachtung gemacht: Acrylnitril zeigt bei beginnender Polymerisation eine schwache Gelbfärbung und einen intensiven Geruch nach Blausäure. Die Blausäure konnte als Silbercyanid und als Berlinerblau nachgewiesen werden. Der Blausäurenachweis gelingt besonders leicht, wenn sich noch kein oder wenig Polymerisat gebildet hat, also unterhalb 30°C. Die Ursache der Blausäureabspaltung ist in einer Einwirkung des Benzoylperoxydes zu suchen. Ohne dieses erfolgt bei niedriger Temperatur keine HCN-Abspaltung. Eine geringe thermische Zersetzung von Acrylnitril unter Bildung von Blausäure konnte nur bei langem Erhitzen (60 Stunden) und wesentlich höheren Temperaturen (100°C) festgestellt werden. Zersetzungsprodukte des Benzoylperoxyds (z. B. Benzoesäure), ebenso Spuren von Feuchtigkeit sind nicht die Ursache der Blausäurebildung.

Es zeigt sich, daß auch andere Nitrile unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd (1%) Blausäureabspaltung zeigen, so z. B. sehr deutlich Benzylecyanid, wesentlich schwächer Acetonitril. Dagegen konnte bei Benzonitril und Zimtsäurenitril unter denselben Bedingungen keine Abspaltung von Cyanwasserstoff nachgewiesen werden, was insbesondere beim Zimtsäurenitril, das als Derivat des Acrylnitrils aufgefaßt werden

¹⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

kann, verwunderlich ist. Methacrylnitril polymerisiert mit Benzoylperoxyd; bei diesem gelingt der Nachweis der Blausäureabspaltung nicht, wenn man die Polymerisation bis zur Entstehung von festen Blockpolymerisaten treibt (1—5% Benzoylperoxyd); dabei hat das Arbeiten im Hochvakuum, bei Gegenwart von Luft oder auch von gereinigtem Stickstoff kaum Einfluß. Wird aber die Polymerisation vorzeitig abgebrochen, so kann man durch Ausschütteln des ziemlich viscosen, anpolymerisierten Methacrylnitrils mit sehr verdünnter Natronlauge deutlich Blausäure nachweisen¹⁾. Ein ebensolches Ergebnis wurde bei der Lösungspolymerisation in Toluol, in dem das Polymerisat unlöslich ist und deshalb ausfällt, erhalten.

Wir haben auch untersucht, ob neben Blausäure noch andere Zersetzungs- oder Umsetzungsprodukte von Acrylnitril faßbar sind; insbesondere haben wir drei Möglichkeiten ins Auge gefaßt: a) den Zerfall von Acrylnitril in Blausäure und Acetylen²⁾. b) eine Dimerisierungsreaktion. c) eine Umsetzung von monomerem Acrylnitril mit Benzoylperoxyd.

a) Alle Versuche, neben Blausäure auch Acetylen als Spaltprodukt aufzufinden, verliefen negativ. Damit entfällt auch die Möglichkeit, eine Mischpolymerisation von Acetylen mit Acrylnitril als Ursache der Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils anzusehen.

b) Viele ungesättigte Verbindungen zeigen als Konkurrenzreaktion zur Kettenpolymerisation eine Dimerisierung. So gibt Butadien Vinylcyclohexen³⁾; Acrolein⁴⁾, Crotonaldehyd⁵⁾ und Methylvinylketon⁶⁾ liefern Pyanderivate. Eine entsprechende Reaktion mußte beim Acrylnitril nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen:

¹⁾ Das benutzte monomere Methacrylnitril enthielt keine Spur von HCN.

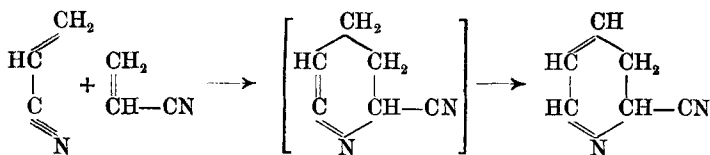
²⁾ Acrylnitril kann durch Umsetzung von Acetylen mit Blausäure entstehen. DRP 559 734; C. 1932 II, 3305.

³⁾ F. Hofmann u. L. Tank, Ztschr. angew. Chem. 25, 1465 (1912); K. Alder u. H. F. Rickert, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 373 (1938).

⁴⁾ K. Alder u. E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 920 (1941).

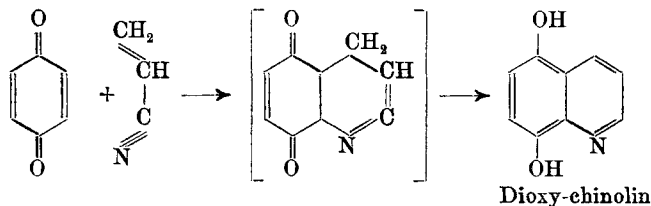
⁵⁾ K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 926 (1941).

⁶⁾ K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 905 (1941).



Das so gebildete Dihydro-picolinsäurenitril könnte sich unter Abspaltung von Blausäure und Bildung von Pyridin stabilisieren. Doch konnte in Acrylnitril, das den verschiedensten Bedingungen (Temperatur, Katalysatoren) unterworfen worden war, niemals, auch bei sorgfältigster Aufarbeitung, Pyridin oder andere basische Reaktionsprodukte aufgefunden werden. Lediglich in Destillationsrückständen von technischem Acrylnitril gelang der Nachweis von Pyridin. Eine Dimerisierung im Sinne der obigen Gleichung konnte also nicht nachgewiesen und kann deshalb auch nicht als Ursache der Blausäurebildung angenommen werden.

Falls Acrylnitril als Dien zu einer Diensynthese befähigt wäre, so müßte es auch mit dienophilen Komponenten wie z. B. Chinon¹⁾ reagieren:



Doch wurde unter den verschiedensten Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Zusatz von Benzoylperoxyd) kein Umsetzungsprodukt von Acrylnitril mit Chinon aufgefunden.

c) Benzoylperoxyd kann sich an Doppelbindungen anlagern²⁾, z. B. an Dinaphthylendioxyd³⁾ und an Kautschuk⁴⁾. Bei den meisten ungesättigten Verbindungen ist der Nachweis

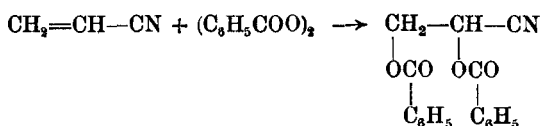
¹⁾ Maleinsäureanhydrid ist nicht geeignet, weil es mit Acrylnitril mischpolymerisiert.

²⁾ Die Abspaltung von Benzoesäure bei der Reaktion von Benzoylperoxyd mit ungesättigten Verbindungen ist mehrfach beobachtet worden (man vgl. auch Anm. 3 und 4). A. Rieche, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik, Verlag Enke, Stuttgart, 1936, S. 14 und 69.

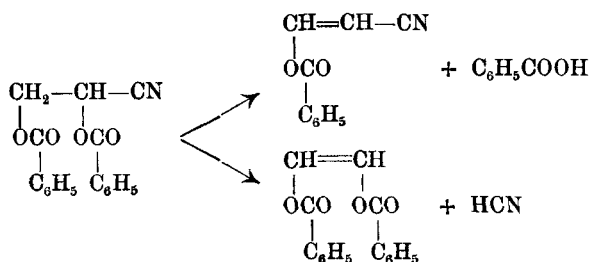
³⁾ R. Pummerer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 503, 40 (1933).

⁴⁾ W. Bock, Kautschuk 7, 224 (1931).

einer solchen Anlagerung wegen der eintretenden Kettenpolymerisation nur außerordentlich schwer zu führen. Beim Acrylnitril kann die Anlagerung in folgender Weise formuliert werden:



Dieses Anlagerungsprodukt kann Benzoesäure abspalten ¹⁾, ²⁾, ³⁾, aber ebenso auch Blausäure:



In dieser Nebenreaktion ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Bildung der Blausäure bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Kettenpolymerisation zu suchen.

IV. Die Mischpolymerisation von Blausäure mit Vinylverbindungen

Das Auftreten von Blausäure bei der katalysierten Polymerisation von Acrylnitril legte den Gedanken nahe, daß diese die Ursache der Unlöslichkeit der Polyacrylnitrile sei, indem sie mit Acrylnitril mischpolymerisiert und dabei Vernetzungsstellen bildet. Wenn diese Annahme richtig wäre, so müßte Blausäure auch mit anderen ungesättigten Verbindungen unlösliche, eventuell begrenzt quellbare Polymerisate geben. Doch erhielten wir aus Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethyl-ester bei Zusatz von wasserfreier Blausäure (0,5—5%) nur lösliche Polymerisate⁴⁾, die noch starken Geruch nach Blausäure aufwiesen. Werden die Polymerisate im Hochvakuum von monomerer Blausäure befreit, so ergibt die Stickstoffbestimmung nur noch einen recht geringen Blausäuregehalt (Tab. 1).

¹⁾ Vgl. Anm. 3, S. 289.

²⁾ Vgl. Anm. 4, S. 289.

³⁾ Beim Styrol ist die Bildung von Benzoesäure bei der mit Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation sicher nachgewiesen. Unveröffentlichte Versuche von W. Kern und H. Kämmerer.

⁴⁾ Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Blausäure stark herabgesetzt.

Tabelle 1

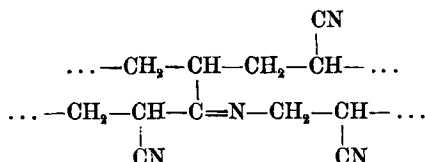
Polymerisation von Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester unter Zusatz von 5% wasserfreier Blausäure und 1% Benzoylperoxyd; Temperatur 50°; Polymerisationszeit 120 Stunden

Produkt	%HCN
Polystyrol	0,33
Polyvinylacetat	0,97
Polymethacrylsäuremethylester	1,35

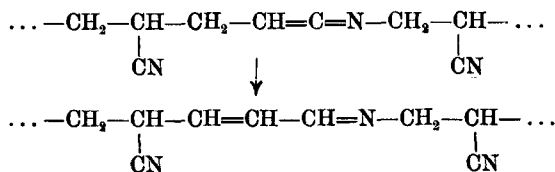
Mischpolymerisation von Vinylverbindungen mit Cyanwasserstoff tritt also — wenn überhaupt — nur in geringem Umfange ein und beeinflusst die Löslichkeit der Polymerisate nicht. Methacrylnitril, das unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd ebenfalls Blausäure abspaltet, ergibt lösliche Polymerisate. Blausäure kann also auch beim Acrylnitril nicht die Ursache einer Vernetzungsreaktion und damit der Unlöslichkeit der Polymerisate sein.

V. Die Vernetzungsmöglichkeit durch Einbau von Cyangruppen in die Molekülketten des Polyacrylnitrils

Als Ursache der Unlöslichkeit der Polyacrylnitrile muß noch der Einbau von Cyangruppen in die Molekülketten in Betracht gezogen werden. Es ist leicht einzusehen, daß hierbei Brückenbindungen und damit Vernetzungen entstehen können:



Es ist auch denkbar, daß Acrylnitril, obwohl es als Dien zu keiner Diensynthese fähig ist, im Sinne einer 1,4-Polymerisation reagieren kann; dabei würde die folgende Molekülgruppierung auftreten:



Die so entstehenden Doppelbindungen in der Kette könnten wiederum Anlaß zur Vernetzung geben. In beiden Fällen ist der Gruppierung einer Schiffischen Base zu erwarten.

Als weitere Vernetzungsmöglichkeit kann auch die Bildung eines Triazinringes aus 3 Cyangruppen angesehen werden. Dabei ist es für das Endergebnis gleichgültig, ob dieser Triazinring sich aus dem monomeren Acrylnitril (Trivinyltriazin) bildet oder erst aus Cyangruppen polymerer Moleküle entsteht.

Die Vernetzung durch Cyangruppen ist sehr schwierig zu erkennen. Sowohl Schiffsche Basen als auch Triazine sind gegen Alkalien beständig. Man konnte also von der alkalischen Verseifung des Polyacrylnitrils einen gewissen Aufschluß erwarten.

VI. Die Verseifung von Polyacrylnitril

Wird fein pulverisiertes Polyacrylnitril mit starker Natronlauge (40%) erwärmt, so färbt sich das suspendierte Material nach einiger Zeit intensiv rot und geht allmählich in Lösung, wobei die rote Farbe wieder verschwindet. Die quantitative Bestimmung des dabei auftretenden Ammoniaks ergibt immer nur 94—95% der theoretischen Menge. Es zeigt sich also, daß durch Alkalien schwer verseifbarer Stickstoff vorhanden ist. Da aber das dabei entstehende polyacrylsaure Natrium löslich ist, kann aus der unvollständigen Verseifung kein Rückschluß auf Vernetzungsstellen, an denen Cyangruppen beteiligt sind, gezogen werden. Wenn man nicht annimmt, daß einige Nitrilgruppen oder daraus entstehende Säureamidgruppen besonders schwer verseifbar sind, so ist danach die Annahme, daß ein kleiner Anteil der Nitrilgruppen sich an der Polymerisation beteiligt, wahrscheinlich geworden. Auch der Vergleich mit dem Polymethacrylnitril führt zu demselben Ergebnis; Polymethacrylnitril enthält ebenfalls schwer verseifbaren Stickstoff, ist aber in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich, enthält also sicher keine Vernetzungsstellen.

Aus all diesen Gründen ist die Annahme, daß die Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils auf Vernetzungsstellen zurückzuführen ist, unwahrscheinlich geworden. Vielmehr muß damit gerechnet werden, daß die Cyangruppen ähnlich wie die Hydroxylgruppen der Cellulose hohe Molkohäsionen aufweisen, so daß organische Lösungsmittel diese nicht überwinden können. Schwer erklärbar ist dabei allerdings, daß das Polymethacrylnitril in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich ist. Dies

ist vielleicht durch die zahlreichen Methylgruppen zu verstehen, die im Polymethacrylnitril rein sterisch eine Auflockerung der Struktur der Polyacrylnitrilkette bewirken¹⁾.

Die bei der Verseifung entstehende Polyacrylsäure kann durch schwaches Ansäuern, Dialyse und Eindampfen der wäßrigen Lösung gewonnen werden. Die Elementaranalyse eines reinen Produktes ergab:

$C_3H_4O_2$	Ber. C 50,00	H 5,56	N —
	Gef. „ 50,13	„ 6,45	„ 0,17

Das Verseifungsprodukt ist also eine praktisch reine Polyacrylsäure. Ihr Polymerisationsgrad kann aus Viscositätsmessungen an wäßrigen Lösungen angenähert ermittelt werden.

Trägt man die spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} wäßriger Lösungen von Polyacrylsäuren gegen die grundmolare Konzentration c_{gm} auf, so erhält man charakteristische Kurven²⁾, ³⁾. Die spezifische Viscosität heteropolarer Molekülkolloide kann in einen jonalen und einen makromolekularen Faktor zerlegt werden³⁾. Die jonalen Viscositätsfaktoren sind unabhängig von der Konzentration. Da die jonalen Viscositätsfaktoren für Polyacrylsäuren bekannt sind³⁾, lassen sich die makromolekularen Faktoren berechnen und dadurch das Durchschnittsmolekulargewicht bzw. der Durchschnittspolymerisationsgrad abschätzen. In der Tab. 2 sind für die durch Verseifung eines Polyacrylnitrils erhaltene Polyacrylsäure die spezifische Viscosität, die H^+ -Aktivität und der berechnete makromolekulare Faktor der spezifischen Viscosität angegeben. Die Steigungskonstante K_{st} ergibt sich zu 0,46, der Durchschnittspolymerisationsgrad zu etwa 270. Diesen Polymerisationsgrad kann man nur als Mindestgröße bewerten, da das ursprüngliche Polyacrylnitril durch die Verseifungsbedingungen vermutlich abgebaut wurde. Immerhin ist durch die Verseifung des Polyacrylnitrils und durch die Bestimmung des Polymerisationsgrades des Verseifungsproduktes

¹⁾ Über den Einfluß von Methylgruppen auf die Löslichkeit von hochmolekularen Paraffinen vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. acta* 15, 221 (1932).

²⁾ H. Staudinger u. E. Trommsdorff in H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Springer, Berlin 1932. S. 333.

³⁾ W. Kern, *Z. physikal. Chem. (A)* 181, 283 (1938).

ein Beweis für die makromolekulare Natur des Polyacrylnitrils erbracht, der wegen seiner Unlöslichkeit auf anderem Wege nicht geführt werden kann.

Tabelle 2

Spezifische Viscosität, H^+ -Aktivität und makromolekularer Faktor für eine durch Verseifung von Polyacrylnitril erhaltene Polyacrylsäure

c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}	$h \cdot 10^4$	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$
0,0035	44,2	1,45	1,03
0,0058	31,9	2,00	1,02
0,0095	21,4	2,91	0,99
0,024	15,1	5,02	1,20
0,038	10,0	6,73	1,06
0,066	9,6	9,51	1,44
0,101	10,0	13,7	2,06
0,183	9,8	19,9	3,08
0,306	9,3	27,6	4,06
0,510	10,0	40,2	6,37

VII. Der thermische Abbau von Polyacrylnitril

Um über den Aufbau polymerer Stoffe Aufschluß zu erhalten, wird vielfach der thermische Abbau angewandt¹⁾. Polyacrylnitril ist thermisch sehr beständig; bis zu 300°C tritt keine äußere Veränderung auf. Ohne daß ein Erweichungspunkt²⁾ festzustellen ist, tritt bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung ein, wobei geringe Anteile (15%) abdestillieren, während der Rückstand verkohlt. Die flüchtigen Anteile konnten in 3 Fraktionen zerlegt werden. Die Produkte sind stickstoffhaltig und haben basischen Charakter. Die Identifizierung konnte nicht durchgeführt werden, da keine ausreichenden Substanzmengen vorhanden waren. Einige Angaben finden sich in Tab. 3.

Bemerkenswert bei dem thermischen Abbau des Polyacrylnitrils ist, daß keine Depolymerisation zu monomerem Acrylnitril stattfindet, obwohl monomeres Acrylnitril bei den

¹⁾ Man vergleiche die thermische Spaltung von Kautschuk, H. Staudinger u. E. Geiger, *Helv. chim. Acta* 9, 549 (1926), und von Polystyrol, H. Staudinger u. A. Steinhöfer, *Liebigs Ann. Chem.* 517, 35 (1935).

²⁾ Im Gegensatz zum unlöslichen Polyacrylnitril zeigt das lösliche Polymethacrylnitril einen Erweichungspunkt, der bei etwa 115°C liegt.

Tabelle 3

Flüchtige Anteile der thermischen Zersetzung von Polyacrylnitril

Fraktionen	I	II	III
Siedegrenzen	50—60°C	85—95°C	{ 155—160°C bei 13 mm Hg
Löslichkeit in Wasser	} Mischbar	Mischbar	Schwerlöslich
Geruch	{ Nach Ammoniak	Nach aliphatischem Amin	—

angewandten Temperaturen noch einigermaßen beständig ist. Dagegen ergibt die thermische Spaltung von Polystyrol¹⁾ neben anderen Produkten auch monomeres Styrol; aus Kautschuk wird bekanntlich Isopren erhalten und Polymethacrylsäuremethylester²⁾ läßt sich nahezu quantitativ zu Methacrylsäuremethylester depolymerisieren.

¹⁾ H. Staudinger u. A. Steinhöfer, Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

²⁾ H. Staudinger u. H. Werth, J. prakt. Chem. [2] 155, 286 (1940).