

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Über die Polymerisation des Methacrylnitrils und Polymethacrylnitril¹⁾

Von Werner Kern und Helmut Fernow

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. April 1942)

I. Darstellung von monomerem Methacrylnitril

Als Ausgangsmaterial dient das leicht zugängliche Acetoncyanhydrin²⁾ (α -Oxy-isobuttersäurenitril); β -Oxy-isobuttersäurenitril, das an sich ebenfalls geeignet wäre, kommt, da es schwer darstellbar ist, nicht in Betracht. Die Wasserabspaltung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Sie gelingt mit Hilfe von Phosphorpentoxyd nicht so glatt wie beim Äthylencyanhydrin, wohl aber unter Turbinieren und Zusatz von Chinolin³⁾. Acetaldehydecyanhydrin (Milchsäurenitril) liefert unter entsprechenden Bedingungen kein Acrylsäurenitril.

2. Die thermische Zersetzung acylierter Oxysäurederivate ist auch auf das acylierte Acetoncyanhydrin anwendbar⁴⁾; doch ist diese Darstellungsmethode laboratoriumsmäßig schlecht durchführbar.

3. Die Wasserabspaltung gelingt recht glatt mit Thionylchlorid⁵⁾. Es entsteht neben Methacrylnitril noch α -Chlorisobuttersäurenitril, aus

¹⁾ 303. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 302. Mitt. vorstehend. Diss. H. Fernow, Freiburg i. Br. 1940.

²⁾ Der Direktion der Röhm u. Haas Ges. m. b. H., Darmstadt, sind wir für die Überlassung von Acetoncyanhydrin zu Dank verpflichtet.

³⁾ EP. 416007, C. 1935, II, 1445.

⁴⁾ EP. 424885, C. 1936, I, 2439.

⁵⁾ P. Bruylants, L. Ernould u. M. Dekoker, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 16, 721 (1930); C. 1931, I, 56, stellten nach diesem Verfahren aus Methyläthylketon-cyanhydrin das α -Methyl-crotonnitril her. Nach demselben Verfahren wie wir und auch mit ähnlichen Ausbeuten arbeitet die Röhm und Haas Co., Philadelphia, AP. 2210320; die Patentschrift wurde erst nach Abschluß unserer Arbeit veröffentlicht.

dem durch HCl-Abspaltung ebenfalls Methacrylnitril gewonnen werden kann¹⁾. Es ist sehr wesentlich, reine Ausgangsmaterialien, insbesondere reines Thionylchlorid anzuwenden, da man dadurch bessere Ausbeuten erhält. Thionylchlorid wird vorteilhaft in geringem Überschuß angewandt.

85 g (1 Mol) Acetoncyanhydrin werden mit 131 g (1,1 Mol) reinem Thionylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß auf 90 bis 100° C erhitzt. Höheres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute. Nach 2—3 Stunden hat die HCl- und SO₂-Entwicklung aufgehört; die Reaktion ist beendet. Bei der Destillation werden 43 g (64%) Rohprodukt erhalten; die Ausbeute an reinem Methacrylnitril beträgt etwa 50%, an α -Chlorisobuttersäurenitril etwa 25%.

Eine Verbesserung der Ausbeute wird durch Zusatz von Pyridin erreicht; bei Zusatz von 1 Mol Pyridin pro Mol Thionylchlorid erhöht sich die Ausbeute an Rohmethacrylnitril auf 73%.

4. Die Umsetzung von Acetoncyanhydrin, ebenso von Acetaldehydcyanhydrin mit Siliciumtetrachlorid zu Orthokieselsäureestern und deren thermische Spaltung²⁾ gelang nicht, auch nicht unter Zusatz von chlorwasserstoffbindenden Mitteln.

Das für unsere Versuche benutzte Methacrylnitril wurde entweder mit Phosphorperoxyd oder mit Thionylchlorid erhalten; es war absolut halogenfrei und zeigte einen Siedepunkt von 88—89° C (unkorr.). Die Elementaranalyse ergab:

C ₄ H ₅ N	Ber. C 71,64	H 7,46	N 20,90
	Gef. „ 71,44	„ 7,39	„ 21,04

II. Thermische und katalytische Polymerisation von Methacrylnitril; Lösungspolymerisation

Reines Methacrylnitril zeigt wie Acrylnitril keine spontane Wärmepolymerisation. Bei Temperaturen bis 100° C tritt selbst nach Wochen keine Veränderung des Monomeren auf; oberhalb 100° C macht sich Zersetzung bemerkbar.

Die Polymerisation mit Katalysatoren, insbesondere Benzoylperoxyd, erfolgt unterhalb von 30° C wie bei Acrylnitril nur sehr langsam. Als günstige Polymerisationstemperatur fanden wir 60—65° C, in Übereinstimmung mit Mertens und Fonteyn³⁾.

¹⁾ FP. 794255, C. 1936, I, 4074.

²⁾ R. Signer u. H. Groß, Liebigs Ann. Chem. 488, 56 (1931) erhielten durch thermische Spaltung des Orthokieselsäurecyclohexanolesters Cyclohexen.

³⁾ E. Mertens u. M. Fonteyn, Congr. Chim. ind. Bruxelles 15, II, 870 (1935); C. 1936, II, 2022.

Da das Polymethacrylnitril in monomerem Methacrylnitril löslich ist, Polyacrylnitril aber in Acrylnitril unlöslich, verläuft die Polymerisation von Methacrylnitril — schon rein äußerlich — anders als diejenige von Acrylnitril.

Das Polymethacrylnitril fällt bei der Polymerisation nicht aus, sondern bleibt gelöst. Merkwürdigerweise beobachtet man aber manchmal eine Bildung von zwei Schichten, die aus dem Monomeren bzw. einer Lösung von polymerem in monomerem Methacrylnitril bestehen. Diese Lösung wird allmählich immer viscoser und verfestigt sich im Laufe von einigen Tagen zu einem glasklaren, leicht gelb gefärbten Block. Nach genügend langer Polymerisationszeit enthält der Polymerisatblock im Gegensatz zum Acrylnitril kein Monomeres mehr. Das Material ist sehr zäh und läßt sich nur schwer pulverisieren. Alle Polymerisate aus reinem Methacrylnitril sind löslich; Lösungsmittel¹⁾ sind u. a. Cyclohexanon, Aceton, Benzonitril, Methylenchlorid, Methacrylnitril.

Es wurden aber auch unlösliche, begrenzt quellbare Blockpolymerisate erhalten, allerdings nur aus nicht vollständig reinem Methacrylnitril, und zwar beim Stehen der Proben ohne Zusatz von Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur. Die Produkte waren farblos, glasig, sehr zäh, unlöslich, aber begrenzt quellbar²⁾.

Die Polymerisation von Methacrylnitril in Lösung liefert in Lösungsmitteln für Polymethacrylnitril homogene Lösungen, aus denen das poly-

¹⁾ Zur Feststellung der Löslichkeit eines makromolekularen Stoffes werden meist Proben der Substanz mit dem zu prüfenden Lösungsmittel behandelt; durch Ausfällung mit einem Nichtlöser wird dann festgestellt, ob die Substanz oder wenigstens ein Teil von ihr in Lösung gegangen ist. Wir haben eine andere Methode angewandt, die uns bisher sehr gute Dienste geleistet hat und nur voraussetzt, daß ein Lösungsmittel bekannt ist. Die Lösung des Stoffes in diesem Lösungsmittel wird mit einem Fällungsmittel bis zur beginnenden Trübung versetzt. Fügt man nun zu solchen trüben Lösungen eine Flüssigkeit mit lösenden Eigenschaften zu, so verschwindet die Trübung sofort; es tritt Lösung ein. Wird dagegen ein Nichtlöser zugesetzt, so erfolgt Ausfällung. Diese Methode hat den Vorzug, daß in kurzer Zeit eine große Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Lösefähigkeit geprüft werden können.

²⁾ Über begrenzt quellbare Polystyrole vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935). Über begrenzt quellbare Polymethacrylsäuremethylester, H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

mere Produkt mit Fällungsmitteln ausgeschieden werden kann; während die Lösungen wie die Blockpolymerisate leicht gelb gefärbt sind, sind die ausgefällten Polymerisationsprodukte rein weiß. In Übereinstimmung mit der Erfahrung bei der Lösungspolymerisation von anderen ungesättigten Verbindungen, erhält man Produkte von niedrigerem Polymerisationsgrad als bei der Blockpolymerisation unter sonst gleichen Bedingungen.

Polymerisiert man Methacrylnitril in Nichtlösern des Polymeren wie Toluol, so scheidet sich das Polymerisat in gequollener Form aus; es ist in Lösungsmitteln wie Aceton löslich.

Einen Überblick über die durch Blockpolymerisation erhaltenen Polymerisate gibt die Tab. 1. Zur qualitativen Charakterisierung der Produkte sind neben der Katalysatorkonzentration (Benzoylperoxyd), Polymerisationstemperatur und -zeit noch die spezifische Viscosität η_{sp}/c in sehr verdünnter Acetonlösung und der Durchschnittspolymerisationsgrad DP angegeben, wie er sich aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen (Abb. 3, S. 307) ergibt.

Tabelle 1

Polymerisationsbedingungen, spezifische Viscosität und Durchschnittspolymerisationsgrad von durch Blockpolymerisation erhaltenen Polymethacrylnitrilen

Produkt Nr.	Konzentration von Benzoylperoxyd in %	Polymerisationstemperatur in °C	Polymerisationszeit in Stunden	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP
I	1	100	38	0,0095	140
II	3	82	48	0,0293	450
III	5	60	80	0,0528	820
IV ¹⁾	1,75	60	100	0,0570	900
V	4	60	80	0,0594	940
VI	3	60	100	0,0705	1150
VII ¹⁾	2	60	96	0,103	2000
VIII ¹⁾	1,75	60	150	0,116	2460
IX ¹⁾	2	60	112	0,117	2480
X ¹⁾	2	60	118	0,121	2640
XI	1,5	60	112	0,209	etwa 7500
XII	1	62	240	0,229	etwa 9500

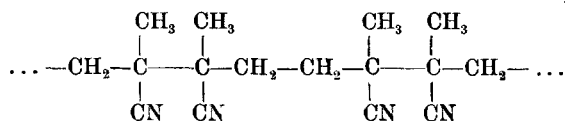
Da die dort angeführten Produkte Fraktionen von Polymerisaten sind, die bei 60° erhalten wurden, könnte eine Korrektur für die Polymerisate I und II, die bei 100 bzw. 82° hergestellt sind, sich als notwendig erweisen. Doch wurde hiervon abgesehen, da es sich gezeigt

¹⁾ Ansätze von etwa 20 g Methacrylnitril; alle anderen Produkte wurden aus 1 g-Ansätzen erhalten.

hat, daß im Gegensatz zu den Polystyrolen¹⁾ für Polyvinylchloride²⁾ und Polymethacrylester³⁾ das Verhältnis (K_m -Konstante) von spezifischer Viscosität und osmotischem Polymerisationsgrad unabhängig von der Polymerisationstemperatur ist; es ist anzunehmen, daß das Polymethacrylnitril sich ähnlich verhält wie Polymethacrylsäuremethylester. Bei der Bewertung der angegebenen Polymerisationsgrade muß auch berücksichtigt werden, daß die Kurve II der Abb. 3, die den Zusammenhang zwischen spezifischer Viscosität und Polymerisationsgrad wiedergibt, an fraktionierten Produkten erhalten wurde, und daß die Produkte der Tab. 1 nichtfraktionierte Polymerisate darstellen.

III. Eigenschaften von Polymethacrylnitrilen

Die Polymethacrylnitrile sind im Gegensatz zu den Polyacrylnitrilen in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich und können deshalb nach den üblichen Methoden der makromolekularen Chemie untersucht werden. Der Bau der Makromoleküle kann in Analogie zu Acrylestern und Methacrylestern⁴⁾ nach folgender Formel angenommen werden:



Einige Eigenschaften der untersuchten Polymethacrylnitrile wurden im Vergleich zu Polyacrylnitril in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Elementaranalyse der Polymethacrylnitrile zeigt, obwohl ein sehr reines Methacrylnitril⁵⁾ zur Anwendung kam, zu niedrige Kohlenstoff- und Stickstoffwerte. Daran ändert sich auch nicht viel, wenn die Polymerisation unter Stickstoff oder im Hochvakuum ausgeführt wird, oder wenn die Polymerisate umgefällt werden⁶⁾ (Tab. 3).

¹⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2332 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **36**, 184 (1937).

²⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

³⁾ H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

⁴⁾ C. S. Marvel u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3156 (1939); C. S. Marvel u. C. L. Levesgue, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3244 (1939).

⁵⁾ Analyse vgl. S. 297.

⁶⁾ Die etwa 1%-ige Acetonlösung wurde in Methanol einfließen gelassen.

Tabelle 2
Eigenschaften von Polyacrylnitril und Polymethacrylnitril

	Polyacrylnitril	Polymethacrylnitril
Aussehen	Weiß bis gelbliche, pulverige oder bröckelige Massen	Farblos bis schwach gelbe, glasartig durchsichtige Blöcke Umgefällt: rein weiß, pulverig bis faserig
Mechanisches Verhalten	Pulverisierbar	Hart, nicht spröde, sehr schwer pulverisierbar
Erweichungspunkt	Nicht feststellbar	Etwa 115° C
Zersetzungspunkt	Etwa 350° C	Etwa 200° C
Löslichkeit in konz. H ₂ SO ₄	Unter teilweiser Verseifung	Unter teilweiser Verseifung
Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	In allen untersuchten organischen Lösungsmitteln unlöslich u. nicht quellbar	Unter Quellung gut löslich in: Aceton, Benzonitril, Methylenchlorid, Cyclohexanon. Hemikolloide sind auch löslich in Tetrahydrofuran, Nitrobenzol, Acetonitril

Tabelle 3
Elementaranalysen von Polymethacrylnitrilen

	Polymerisation von Methacrylnitril bei 60° C			Nach einmaliger Umfällung von I	Berechnete Werte C ₄ H ₅ N + 1% Benzoylperoxyd
	unter Luft I	unter Stickstoff II	im Hochvakuum III		
C	70,29	70,73	71,0	70,57	71,61
H	7,51	7,52	7,53	7,42	7,43
N	19,49	19,10	20,03	19,62	20,68

Es ist recht schwierig, eine Begründung für die zu niedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffwerte anzugeben; deutlich erkennbar ist immerhin, daß die Polymerisation im Hochvakuum ein besseres Produkt liefert. Unser Befund kann auch nur teilweise durch die bei der Polymerisation beobachtete Blausäureabspaltung¹⁾ erklärt werden.

Dagegen zeigen sorgfältig fraktionierte Polymethacrylnitrile (vgl. den nachfolgenden Abschnitt IV) wesentlich bessere Analysendaten (Tab. 4); doch sind auch hier die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff noch zu niedrig.

¹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit.

Tabelle 4
Elementaranalysen von 6 Fraktionen eines Polymethacrylnitrils

Fraktionen	I	II	III	IV	V	VI	Berechnete Werte C ₄ H ₅ N
DP osmotisch in Aceton	etwa 20000	4030	1750	690	400	310	
C	71,32	71,25	71,28	71,12	71,41	71,09	71,64
H	7,75	7,48	7,52	7,57	7,52	7,45	7,46
N	20,28	20,32	20,68	20,44	21,48	20,29	20,90

Für Polyvinylchloride fanden Staudinger und Schneiders¹⁾ einen Chlorgehalt, der um etwa 0,5—1% zu niedrig lag; die Parallele mit Polyacrylnitril und Polymethacrylnitril ist unverkennbar.

IV. Fraktionierung des Polymethacrylnitrils

Polymerhomologe Reihen können durch Variation der Polymerisationsbedingungen erhalten werden²⁾. Wesentlich geeigneter zu Untersuchungen sind aber polymerhomologe Produkte, die durch Fraktionierung gewonnen werden. Denn am ehesten bei Fraktionen eines Polymerisates kann man annehmen, daß sie, unabhängig vom Durchschnittspolymerisationsgrad, übereinstimmenden Bau der Molekülketten aufweisen, also polymerhomolog sind.

Für die Fraktionierung erwies sich insbesondere Aceton als geeignetes Lösungsmittel, da es bei der späteren Trocknung der Produkte leicht entfernt werden kann; als Fällungsmittel verwendet man zweckmäßigerweise Methanol oder tiefsiedenden Petroläther. Die Fraktionen wurden aus etwa 1%-iger Acetonlösung durch Fällung mit Methanol erhalten. Zur Acetonlösung wurde Methanol unter Rühren zutropfen gelassen. Die Fraktionierung wurde nach dem Verfahren von Schulz³⁾ durchgeführt; jede Fraktion wurde nochmals umgefällt. Dadurch fallen die Produkte in pulvriger bis faseriger Form an und sind leicht zu filtrieren und zu trocknen.

Über die Fraktionen eines Polymethacrylnitrils, die wir bei den weiteren Untersuchungen verwendet haben, orientiert

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

²⁾ Man vgl. z. B. die Polymerisate der Tab. 1, S. 299.

³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); (B) 46, 137 (1940); J. prakt. Chem. [2] 155, 115 (1940).

die Tab. 5, in der neben den Gewichtsmengen auch die osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrade und -molekulargewichte, ferner die Limeswerte der spezifischen Viscosität $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ in Aceton aufgenommen wurden.

Tabelle 5

Fractionen eines Polymethacrylnitrils, ihre spezifische Viscosität und ihre osmotisch bestimmte Molekülgröße

Produkt	Gewichtsanteil der Fractionen in % ¹⁾	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$	DP osmotisch	DM osmotisch
Polymerisat ²⁾ , unfractioniert	100	0,116	2 460	165 000
Fraktion I	20,5	0,350	etwa 20 000	1 340 000
„ II	10,3	0,150	4 030	270 000
„ III	10,2	0,0945	1 750	117 000
„ IV	30,5	0,0451	690	46 000
„ V	20,5	0,0270	400	26 800
„ VI	8,0	0,0210	310	20 800

V. Osmotische Messungen an Polymethacrylnitrilen

Zur Bestimmung der Molekulargewichte der Polymethacrylnitrile wurden osmotische Messungen an Acetonlösungen nach der Methode von G. V. Schulz ausgeführt. Die Auswertung geschah nach der Limes-Methode³⁾ und der Methode der Volumkorrektur⁴⁾. Beide Methoden ergaben sehr gut übereinstimmende Werte. Auf Grund der umfangreichen Erfahrungen an einer großen Zahl makromolekularer Verbindungen⁵⁾ können die erhaltenen Teilchengewichte als Molekulargewichte angesehen werden. Die Messungen sind in der Tab. 6 zusammengestellt. In Abb. 1 ist p/c gegen die Konzentration c aufgetragen; hieraus lassen sich die Grenzwerte von p/c für $c \rightarrow 0$ ablesen, die

¹⁾ Unter Berücksichtigung der bei der Fraktionierung eintretenden geringen Verluste.

²⁾ Produkt VIII der Tab. 1, S. 299.

³⁾ W. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

⁴⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176, 317 (1936).

⁵⁾ H. Staudinger, Org. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, 2. Aufl., 1941, S. 140ff.; W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 2. Aufl., 1942, S. 126ff.

Tabelle 6

Osmotische Messungen an Polymethacrylnitrilen in Aceton bei 27° C.
Bestimmung der Durchschnittsmolekulargewichte

Produkt ¹⁾	Konz. <i>c</i> in g/Liter	<i>p</i> · 10 ³	$\frac{p}{c}$ · 10 ³	Wirkungs- volumen <i>s</i> ²⁾	DM ³⁾	DP
Frakt. II	0	—	0,095	—	259 000	3860
	1,01	0,096	0,095	0,050	273 000	
	1,90	0,183	0,096	0,037	275 000	
	3,94	0,400	0,102	0,025	268 000	
	6,29	0,649	0,103	0,020	273 000	
	8,14	0,885	0,109	0,017	262 000	
	10,14	1,29	0,127	0,015	(229 000)	
Mittel:					270 000	4030
Frakt. III	0	—	0,215	—	114 000	1730
	0,99	0,214	0,216	0,034	118 000	
	1,95	0,428	0,219	0,024	118 000	
	4,09	0,916	0,224	0,017	118 000	
	6,14	1,43	0,233	0,014	116 000	
	8,06	1,91	0,237	0,012	115 000	
	10,09	2,60	0,257	0,011	(108 000)	
Mittel:					117 000	1750
Frakt. IV	0	—	0,550	—	45 000	670
	1,06	0,587	0,554	0,021	45 400	
	2,03	1,12	0,556	0,016	45 800	
	3,97	2,22	0,560	0,011	45 900	
	5,95	3,39	0,570	0,009	45 600	
	8,03	4,57	0,570	0,008	46 200	
	10,05	5,74	0,570	0,007	46 500	
Mittel:					46 000	690

¹⁾ Bezeichnung wie in Tab. 5, S. 303. Es wurden nur die Fraktionen II, III und IV untersucht, weil I zu hochmolekular ist, die gemessenen Effekte also zu klein werden; V und VI sind dagegen zu niedermolekular und zeigen eine störende Diffusion durch die Membranen.

²⁾ Auf Grund von Abb. 2 korrigierte Werte. Die *s*-Werte der Abb. 2 sind nach der Gleichung $s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{p \cdot M}$ berechnet, und zwar für Frakt. II mit $M = 273\,000$, für Frakt. III mit $M = 117\,500$ und für Frakt. IV mit $M = 46\,000$.

³⁾ Die Durchschnittsmolekulargewichte DM ergeben sich nach der Gleichung $M = \frac{RTc}{p(1-cs)}$, wobei für *s* die nach Abb. 2 korrigierten Werte der Spalte 4 von Tab. 6 eingesetzt werden. Die als Mittel angegebenen Durchschnittsmolekulargewichte und Polymerisationsgrade wurden weiterhin zugrunde gelegt.

ebenfalls in die Tab.6 aufgenommen wurden. Das Wirkungsvolumen s ist in Abb.2 im logarithmischen Maßstab gegen den

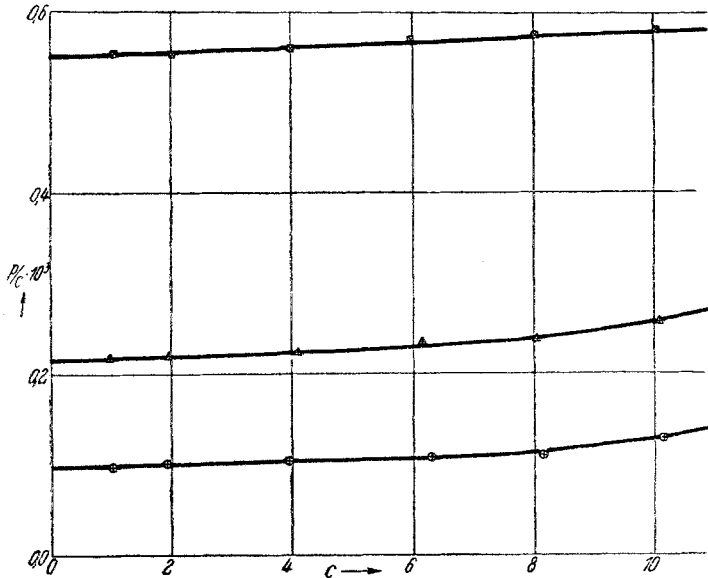


Abb. 1. Der osmotische Druck p/c von 3 Polymethacrylnitrilen in Aceton (27° C) in Abhängigkeit von der Konzentration c in g/Liter. Fraktionen II: \odot ; III: \triangle ; IV: \boxtimes .

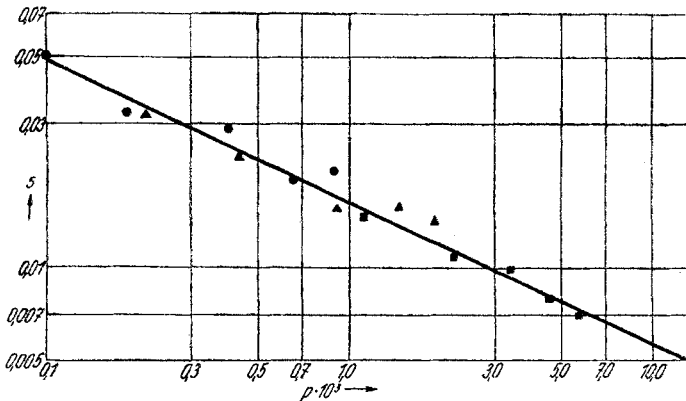


Abb. 2. Der osmotische Druck p in Abhängigkeit von dem spezifischen Wirkungsvolumen s bei 3 Polymethacrylnitrilen. Fraktionen II: \bullet ; III: \blacktriangle ; IV: \blacksquare .

osmotischen Druck p aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Beziehung¹⁾

$$p = k \cdot s^{-\tau}$$

auch bei den polymerhomologen Polymethacrylnitrilen wie bei einer ganzen Reihe von linearmakromolekularen Verbindungen ihre Gültigkeit besitzt. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß die Molekulargewichte der Polymethacrylnitrile sehr hoch sein können.

VI. Viscosimetrische Untersuchungen an Polymethacrylnitrilen

a) Spezifische Viscosität und Molekülgröße

Aus viscosimetrischen Messungen an Lösungen der Polymethacrylnitrile konnte ein weiterer Aufschluß über die Größe und Gestalt der Makromoleküle erwartet werden. Gerade der Einfluß der Gestalt der Makromoleküle auf die Viscosität der Lösungen ist durch die Arbeiten von H. Staudinger²⁾ recht gut bekannt. Es sei nur an das Glykogen mit kugelförmigen Molekülen, das dem Einsteinschen Viscositätsgesetz gehorcht, und an die Cellulose mit linearen Molekülen, bei der das Staudingersche Viscositätsgesetz gültig ist, erinnert. Bei streng linear gebauten Makromolekülen besitzt die einfache Staudingersche Viscositätsbeziehung einen erheblichen Gültigkeitsbereich. Es hat sich aber gezeigt, daß Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen beträchtliche Abweichungen zeigen³⁾; der osmotisch bestimmte Polymerisationsgrad wird bedeutend größer gefunden als der Beziehung

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P$$

entspricht. Außerdem zeigen die K_m -Werte einen charakteristischen Gang; sie nehmen mit wachsender Molekülgröße ab. Dieses Verhalten zeigen auch die Polymethacrylnitrile. Die K_m -Werte sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Wenn auch die Beziehung zwischen Molekülgröße und spezifischer Viscosität nicht linear ist, so können trotzdem Vis-

¹⁾ Vgl. Anm. 4, S. 303.

²⁾ H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl., 1941, S. 201 ff.

³⁾ H. Staudinger, a. a. O., S. 189 u. 217.

Tabelle 7

K_m -Werte von Polymethacrylnitrilen in Abhängigkeit vom Durchschnittspolymerisationsgrad (Lösungsmittel Aceton; Temp. 20° C)

Produkt ¹⁾	η_{sp}/c	DP (osm.)	K_m
Fraktion II	0,150	4030	$0,37 \cdot 10^{-4}$
Fraktion III	0,0945	1750	$0,54 \cdot 10^{-4}$
Fraktion IV	0,0451	690	$0,65 \cdot 10^{-4}$

cositätsmessungen zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen werden²⁾. Dies geschieht am besten graphisch, indem

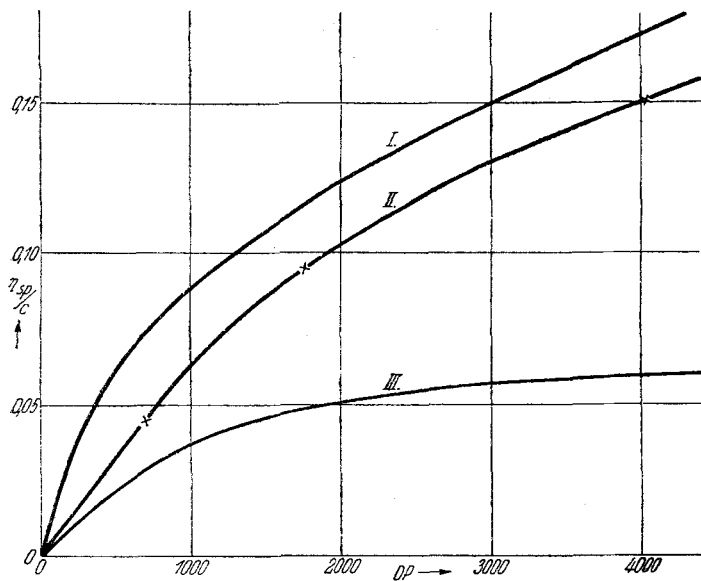


Abb. 3. Die spezifische Viscosität η_{sp}/c in Abhängigkeit vom osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad DP für Polyvinylchlorid (I), Polymethacrylnitril (II) und Polymethacrylsäuremethylester (III).

durch einige Meßpunkte die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp}/c und dem osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad DP wiedergibt, festgelegt wird. So ergeben die Messungen der Tab. 7 die

¹⁾ Vgl. Tab. 5 und 6.

²⁾ H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1941, S. 193 f.

Kurve II der Abb. 3. Die Polymerisationsgrade der Fraktionen I, V und VI (Tab. 5, S. 303) wurden mit Hilfe der Kurve II bestimmt¹⁾. Es ist bemerkenswert, daß die Kurven für Polyvinylchlorid (I)²⁾ und Polymethacrylnitril (III) einen recht ähnlichen Verlauf zeigen und daß die Polymethacrylnitrilkurve zwischen denjenigen für Polymethacrylester (III) und Polyvinylchlorid (II)³⁾, die ebenfalls in Abb. 3 eingezeichnet wurden, liegt.

Über die Ursache, warum bei den Polymethacrylnitrilen die Staudingersche Viscositätsbeziehung ungültig ist, kann wenig ausgesagt werden. Man kennt heute Polymerisate, bei denen diese Beziehung mindestens für Fraktionen eines Produktes Gültigkeit besitzt, wie z. B. beim Polystyrol^{3), 4)}, und wieder andere, bei denen die spezifische Viscosität und die Molekülgröße zwar gleichlaufend sind, von einer linearen Beziehung aber nicht gesprochen werden kann^{4), 5)}.

b) Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an drei Polymethacrylnitrilen in Aceton gemessen⁶⁾ (Tab. 8).

¹⁾ Ebenso die Polymerisationsgrade der Polymerisate der Tab. 1, S. 299; da es sich hier um nichtfraktionierte Polymerisate handelt, die andere Molekülgrößenverteilungen wie Fraktionen aufweisen, sind die DP der Tab. 1 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 307.

³⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2332 (1935).

⁴⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).

⁵⁾ Leider ist eine einwandfreie Auswertung der osmotischen und viscosimetrischen Messungen nach der Gleichung von W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936), wie sie von R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940), an Messungen von H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940), durchgeführt wurde, nicht möglich, da die Anzahl der osmotischen Messungen (vgl. Tab. 7) zu gering ist. Immerhin ist auch für die Messungen an Polymethacrylnitrilen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen, Polyacryl- und Polymethacrylestern der Exponent n der Kuhnschen Gleichung $\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M^n$ etwa 0,6, also von derselben Größe, wie er von Houwink für die angegebenen Polymerisate berechnet wurde.

⁶⁾ Die Lösungen der Polymethacrylnitrile sind nicht luftempfindlich; die Messungen können also ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden.

Tabelle 8

Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viscosität η_{sp}/c_{gm}
von drei Polymethacrylnitrilen in Aceton bei 20° C

Fraktion I DP: ca. 20000; $K_{St}=2,9$		Fraktion II DP: 4030; $K_{St}=1,5$		Fraktion IVb DP: 570; $K_{St}=0,65$	
$c_{gm}^1)$	η_{sp}/c_{gm}	c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}	c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}
0,0	23,5	0,0	10,0	0,0	2,50
0,017	25,8	0,024	11,0	0,014	2,48
0,045	29,2	0,070	12,9	0,029	2,68
0,081	34,5	0,158	16,7	0,059	2,88
0,131	53,8	0,213	20,8	0,108	3,02
0,181	78,4	0,350	32,8	0,185	3,28
0,302	172,0			0,243	3,55
				0,359	4,09

Sie zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei anderen Polyvinylverbindungen, z. B. bei Polystyrol²⁾. Bei relativ niedermolekularen Produkten ist die spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} über einem großen Konzentrationsbereich annähernd konstant; dagegen erfolgt bei hochmolekularen Produkten schon in sehr verdünnten Lösungen mit zunehmender Konzentration ein starker Anstieg der spezifischen Viscosität. Trägt man den Logarithmus der spezifischen Viscosität gegen die grundmolare Konzentration auf, so erhält man Geraden (Abb. 4). Die Polymethacrylnitrile erfüllen also recht gut die von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens³⁾, und von Staudinger und Heuer⁴⁾ aufgefundene Viscositäts-Konzentrations-Beziehung:

$$(2) \quad \log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = \log \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right)_{c_{gm} \rightarrow 0} + K_{St} \cdot c_{gm} .$$

Für die „Steigungskonstanten“ K_{St} ⁵⁾ fanden Staudinger und Heuer⁴⁾ bei Polystyrolen die Beziehung:

$$(3) \quad K_{St} = K_{MSt} \cdot M + b .$$

¹⁾ c_{gm} = grundmolare Konzentration; $c_{gm} = \frac{c}{G_m}$; G_m = Grundmolgewicht = 67 für Polymethacrylnitril.

²⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

³⁾ Kolloidchem. Beih. 36, 441 (1932).

⁴⁾ Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

⁵⁾ Die Werte für K_{St} und $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right)_{c_{gm} \rightarrow 0}$ sind in die Tab. 8 aufgenommen.

Da die Steigungskonstanten sich sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Meßtemperatur als unabhängig erwiesen haben, ergibt ihre Bestimmung die Grundlage für eine besonders vorteilhafte Molekülgrößenbestimmung. Doch ist diese Beziehung bei den Polymethacrylnitrilen nicht erfüllt, wohl aber die folgende (Abb. 5):

$$(4) \quad K_{St} = K_{MSt} \cdot \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right)_{c_{gm} \rightarrow 0} + b.$$

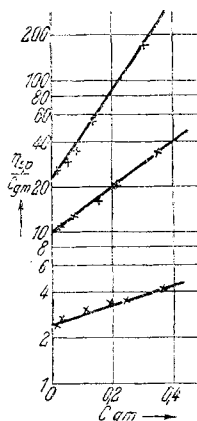


Abb. 4. Spezif. Viscosität η_{sp} / c_{gm} (logarithmisch) in Abhängigkeit von d. grundmolaren Konzentration c_{gm} bei 3 Polymethacrylnitrilen in Aceton (vgl. Tab. 8).

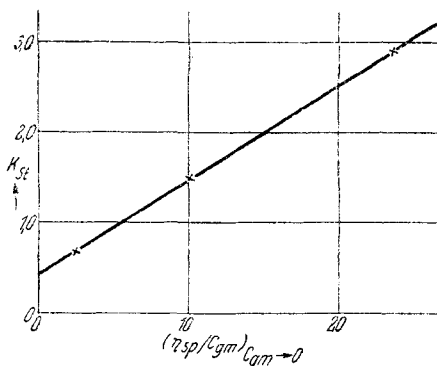


Abb. 5
Abhängigkeit der Steigungskonstanten K_{St} von den Limeswerten der spezif. Viscosität (vgl. Tab. 8) bei Polymethacrylnitrilen in Aceton

Es gelten also für Polystyrole und Polymethacrylnitrile analoge Beziehungen; da für Polymethacrylnitrile keine Proportionalität zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht besteht, so kann zwar Gleichung (4) gültig sein, nicht aber gleichzeitig Gleichung (3).

c) Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der spezifischen Viscosität

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an Cyclohexanonlösungen bei 20 und 60°C bestimmt.

Sie ist, wie auch bei anderen linearen Molekülkolloiden, unabhängig vom Polymerisationsgrad. Staudinger und Heuer¹⁾

finden bei Polystyrolen den Quotienten $\frac{\eta_{sp}}{c} (60^\circ)$ zu 0,84, $\frac{\eta_{sp}}{c} (20^\circ)$

Staudinger und Schneiders²⁾ für Polyvinylchlorid zu 0,91; bei den Polymethacrylnitrilen ergibt sich als Mittelwert 0,86 (Tab. 9).

Tabelle 9

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität von Polymethacrylnitrilen in Cyclohexanon bei 20 und 60°C

Produkt	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c} (20^\circ)$	$\frac{\eta_{sp}}{c} (60^\circ)$	$\frac{\eta_{sp}}{c} (60^\circ)$
				$\frac{\eta_{sp}}{c} (20^\circ)$
Fraktion I	etwa 20 000	0,519	0,448	0,87
„ II	4 030	0,215	0,181	0,85
„ III	1 750	0,127	0,108	0,86
„ IV	690	0,0618	0,0518	0,84
„ V	400	0,0360	0,0308	0,86
„ VI	310	0,0281	0,0240	0,86

Die Lösungsmittelabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an Lösungen in Cyclohexanon und Aceton untersucht. Die Lösungen in Cyclohexanon sind höherviscos als in Aceton. Cyclohexanon ist im Sinne Staudingers³⁾ ein besseres Lösungsmittel für Polymethacrylnitrile als Aceton. Auch der Quotient der spezifischen Viscositäten für die beiden Lösungsmittel ist nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad (Tab. 10).

VII. Die Verseifung von Polymethacrylnitrilen

Durch Verseifung von Polymethacrylnitrilen werden Polymethacrylsäuren erhalten. Wir hofften, diese Umsetzung unter Bedingungen durchführen zu können, unter denen polymeranaloge

¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer in „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, S. 174.

²⁾ H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

³⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

Tabelle 10
 Die spezifische Viscosität von Polymethacrylnitrilen
 in Cyclohexanon und Aceton bei 20°C

Produkt	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Aceton)
		in Cyclohexanon	in Aceton	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Cyclohexanon)
Fraktion I	etwa 20 000	0,519	0,350	0,68
„ II	4 030	0,215	0,150	0,70
„ III	1 750	0,127	0,0945	0,74
„ IV	690	0,0618	0,0451	0,73
„ V	400	0,0360	0,0270	0,75
„ VI	310	0,0281	0,0210	0,75

Produkte entstehen ¹⁾, also Produkte von demselben Durchschnittspolymerisationsgrad, wie ihn das Ausgangsmaterial besitzt. Doch lassen sich die Polymethacrylnitrile nur unter sehr energischen Bedingungen verseifen, wie z. B. mit 40%-iger Natronlauge in der Wärme; man erhält dabei stickstoffhaltige Polymethacrylsäuren, von denen man nicht annehmen kann, daß sie diese Behandlung ohne Abbau überstanden haben.

Die Verseifung der Polymethacrylnitrile mit 40%-iger Natronlauge wurde in der Wärme unter reinem Stickstoff durchgeführt. Das abgespaltene Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und quantitativ bestimmt. Blockpolymerisate, auch in fein pulverisiertem Zustand, sind schwerer verseifbar als umgefällte Produkte. Der Verseifungsgrad eines umgefällten Polymerisates betrug nach etwa 6-stündiger Einwirkung der 40%-igen, kochenden Natronlauge 67%; doch konnten bei noch längerer Einwirkung Verseifungsgrade bis über 80% erreicht werden. Die Polymethacrylnitrile gehen bei der Verseifung in Lösung; doch hinterbleibt häufig ein Rückstand, der auf Grund von Analysen im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht. Die Verseifungslösungen wurden mit Wasser verdünnt, vom Verseifungsrückstand abgetrennt und mit Säure neutralisiert. Die entstandenen Polymethacrylsäuren können mit Eisessig gefällt werden ²⁾. Sie sind auch nach ihrer Reinigung noch stickstoffhaltig:

$C_4H_5O_2$	Ber. C 55,81	H 6,98	N —
	Gef. „ 52,86	„ 7,56	„ 2,73

¹⁾ H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Auflage 1941, S. 164.

²⁾ W. Kern, Biochem. Z. 301, 338 (1939).

Der Stickstoffgehalt dieser Polymethacrylsäure entspricht einem Gehalt an nicht verseiften Nitrilgruppen von 12,5%. Es ist auch möglich, daß der nicht abgespaltene Stickstoff in anderer Form vorliegt; doch ist die Annahme von nicht verseiften Nitrilgruppen die wahrscheinlichste.

Die Verseifung des Polymethacrylnitrils zu Polymethacrylsäure verläuft wesentlich schwerer als diejenige des Polyacrylnitrils zur Polyacrylsäure¹⁾. Es besteht eine unverkennbare Analogie zu Polymethacrylester und Polyacrylester. Die Derivate der Polyacrylsäure sind leichter verseifbar als diejenigen der Polymethacrylsäure. Auf Grund der Löslichkeit der beiden Polynitrile könnte man gerade das Gegenteil erwarten.

VIII. Der thermische Abbau von Polymethacrylnitril

Wird ein Methacrylnitrilpolymerisat (DP etwa 800) ohne Luftabschluß trocken erhitzt, so beobachtet man bei etwa 115°C einen deutlichen Erweichungspunkt. Bei weiterem Erwärmen verfärbt sich das ursprünglich hellgelbe Produkt nach tiefrot. Bei etwa 250° treten Dämpfe auf, die sich leicht kondensieren lassen. Es wurde so lange erhitzt, bis der Rückstand verkohlt war. Dabei erhält man etwa 85% monomeres Methacrylnitril²⁾. Polymethacrylnitril läßt sich also weitgehend unter Rückbildung des Monomeren depolymerisieren. Das so erhaltene Methacrylnitril ist nach zweimaligem sorgfältigem Fraktionieren rein; es zeigt folgende Analysenwerte:

C ₄ H ₅ N	Ber.	C 71,64	H 7,46	N 20,90
	Gef.	„ 71,62	„ 7,61	„ 20,63

und polymerisiert in gleicher Weise wie reines Methacrylnitril³⁾.

Mit dieser weitgehenden Depolymerisation zum Monomeren steht das Polymethacrylnitril in Parallele zum Polymethacrylsäuremethylester und in ausgesprochenem Gegensatz zum Poly-

¹⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit.

²⁾ Ein deutlicher Geruch nach aliphatischem Amin ist außerdem wahrnehmbar.

³⁾ Nicht sorgfältig fraktioniertes Methacrylnitril, das durch Zersetzung von Polymethacrylnitril erhalten wird, liefert manchmal unlösliche, begrenzt quellbare Polymerisate. Man vgl. entsprechende Angaben beim Polymethacrylester von H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

acrylnitril, das bei der thermischen Spaltung keine Spur des Monomeren liefert. Polymethacrylsäurederivate verhalten sich also nicht nur bei der Verseifung, sondern auch bei der thermischen Zersetzung ähnlich und stark abweichend von den entsprechenden Polyacrylsäurederivaten. Der α -ständigen Methylgruppe kommt also für das chemische Verhalten entscheidende Bedeutung zu.

Diese und die vorstehende Arbeit wurden in den Chemischen Laboratorien der Universitäten Freiburg i. Br. und Frankfurt a. M. ausgeführt. Herrn Prof. Staudinger, der die Arbeit während der Einberufung des einen von uns (W.K.) zum Heeresdienst leitete, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. und der Röhm und Haas-Ges. Darmstadt, die uns durch Mittel und Ausgangsmaterialien unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chemischen Unterrichts, die ein Stipendium an H. F. gewährte.