

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten

6. Mitteilung: Homogene Verseifung von Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und Vinyon N

Von

H. Stübchen und **J. Schurz**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und Vinyon N werden homogen alkalisch verseift. Es treten dabei die bekannten Verfärbungen nach orange-rot auf, jedoch läßt sich Polymethacrylnitril wesentlich schwerer verseifen als Polyacrylnitril. Die UV-Spektren der Reaktionsprodukte werden mitgeteilt.

Einleitung

In früheren Veröffentlichungen^{1, 2, 3} war das auffallende Verhalten von Polyacrylnitril (PAN) und Vinyon N bei der heterogenen, alkalischen Verseifung beschrieben und auf Grund von UV- und IR-spektroskopischen Messungen versucht worden, einigen Einblick in die sehr komplizierten Reaktionsmechanismen zu bekommen. Polyacrylnitril-Pulver, mit NaOH erhitzt, färbt sich bekanntlich über gelblich und orange schnell intensiv rot, wobei es in ein gequollenes, aber unlösliches Produkt übergeht. Bei weiterer Behandlung tritt unter Aufhellung und schließlicher Entfärbung durch Bildung von Polyacrylsäure (PAS) Auflösung ein. Im wesentlichen die gleichen Erscheinungen bieten sich bei Verwendung von KOH statt NaOH. Bei Einwirkung von wäßrigem NH₃ in der Hitze auf PAN tritt dagegen keine sichtbare Veränderung ein.

Bei Vinyon N treten ähnliche Verfärbungserscheinungen auf, jedoch erhält man als Endprodukt nicht lösliche Polyacrylsäure, sondern ein unlösliches ockerbraunes Pulver.

¹ J. Schurz, H. Bayzer und H. Stübchen, Makromol. Chem. **23**, 152 (1957).

² H. Bayzer und J. Schurz, Z. phys. Chem., N. F. **13**, 30 (1957).

³ H. Bayzer und J. Schurz, Z. phys. Chem., N. F. **13**, 223 (1957).

Während diese Verseifungsvorgänge bereits ausführlich besprochen wurden, wäre in bezug auf das Verhalten von Polymethacrylnitril (PMAN) noch einiges nachzutragen. Dieses Polymere hat ja wegen des hier fehlenden reaktiven α -H-Atoms besonderes Interesse. Sein UV-Spektrum war bereits mitgeteilt worden¹. Allerdings handelte es sich um ein durch Benzoylperoxydkatalyse gewonnenes Produkt, und die durch Umfällen nicht entfernbaren Endgruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—}$ dürften wohl im wesentlichen für die UV-Absorption verantwortlich sein.

Daß die alkalische Verseifung von PMAN gegenüber der von PAN viel schwieriger und nie ganz vollständig verläuft, haben schon *Kern* und *Fernow*⁴ festgestellt. In der Tat tritt auch nach längerem Kochen mit konzentrierter NaOH nur intensive Gelbfärbung, aber keinerlei Rotfärbung auf. 2 n NaOH ruft überhaupt keinen Verfärbungseffekt hervor. Die Vernetzung geht hier wesentlich langsamer vor sich, was jedenfalls durch das Fehlen des α -H-Atoms bedingt ist. Daß der Angriff der NaOH auf die Nitrilgruppen (die Verseifung) hier erschwert ist, dürfte wohl auf die sterische Hinderung durch die CH_3 -Gruppen zurückzuführen sein.

Das UV-Spektrum eines durch kürzeres Kochen mit NaOH erhaltenen, intensiv gelben Produkts weist wenig Veränderungen gegenüber dem unbehandelten Präparat auf (die Löslichkeit ist hier noch nicht wesentlich vermindert). Lediglich eine Absorptionserhöhung im nahen UV, gegen das Sichtbare zu, ist zu bemerken, wie es auf Grund der Gelbfärbung auch zu erwarten ist. Auf eine bedeutsame Analogie zu PAN sei noch hingewiesen. Es zeigt nämlich auch hier das gelb verfärbte Produkt bei Behandlung mit heißer HCl Entfärbung, und die verwendete Salzsäure weist — ebenfalls ähnlich wie bei PAN — bei etwa 2700 mm^{-1} eine schon mehrfach beobachtete² Bande auf.

Kann man nun die bisher beschriebene Einwirkung von wäßriger NaOH auf das feste Polymere (Pulver oder Film) als „heterogene“ Verseifung bezeichnen, da es sich dabei jedenfalls um zwei Phasen handelt, so wäre dagegen eine Verseifung in Lösung als „homogen“ anzusehen. Diese homogene Verseifung, bei der das Polymere während des Angriffs der Lauge, zumindest größtenteils, in Lösung bleibt, soll nun im folgenden bei den Polymeren PAN, Vinyon N und PMAN näher studiert werden, um das bisher gewonnene Bild des Verseifungsvorganges zu ergänzen und abzurunden.

Wir danken den *European Research Associates*, Brüssel, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *Dir. Dr. H. Gillette*, Brüssel, danken wir für manche Hilfe; unserem Institutsvorstand Herrn *Prof. Dr. O. Kratky* für sein förderndes Interesse.

⁴ *W. Kern* und *H. Fernow*, J. prakt. Chem. [2] **160**, 296 (1942).

Experimenteller Teil

Die UV-Messungen wurden in einem Beckman-DU-Spektralphotometer durchgeführt. Die Bezeichnungsweise ist die schon früher verwendete, sie wurde bereits erläutert¹. Tyndallkorrektur wurde keine angebracht. Weitere experimentelle Angaben finden sich bei den Ergebnissen.

Ergebnisse und Diskussion.

a) PAN: Homogene Verseifungen an PAN wurden bereits von *J. R. McCartney*⁵ durchgeführt, der allerdings keine UV-spektroskopischen, sondern viskosimetrische Messungen daran knüpfte. Da die Zugabe von Wasser die

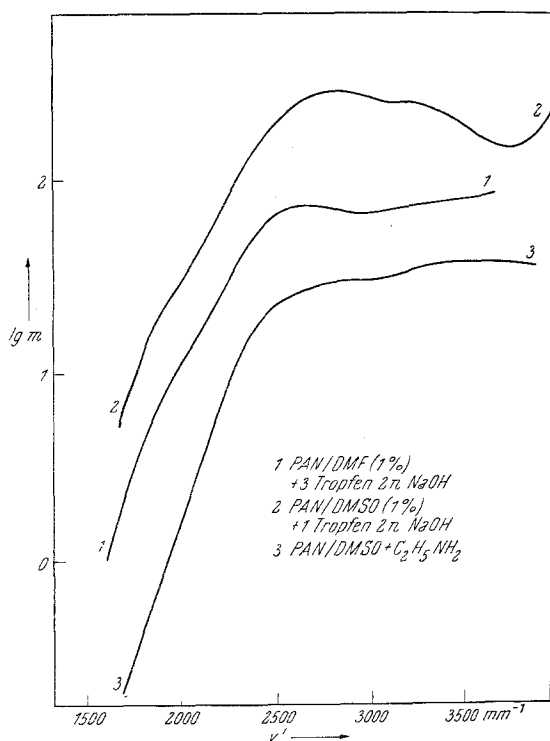


Abb. 1. UV-Spektren von homogen verseiftem Polyacrylnitril.

um dann schließlich dunkelrotorange bis intensiv dunkelrot zu werden. Phänomenologisch gesehen, verläuft der Prozeß also weitgehend ähnlich der heterogenen Verseifung. Allerdings ist unter diesen Bedingungen der rote Zustand das Endprodukt, eine weitere Verseifung bis zur PAS findet hier also nicht statt. Wenn man sich auch vor Augen halten muß, daß der Reaktionsmechanismus sich nicht ganz in derselben Weise abspielen dürfte, wie bei der heterogenen Verseifung, so bietet dieses Verfahren doch den großen Vor-

Lösungsfähigkeit der PAN-Löser naturgemäß herabgesetzt, muß so vorgegangen werden, daß zur Lösung des Polymeren nur wenige Tropfen einer wäßrigen NaOH zugesetzt werden. Die so erfolgte geringe Verdünnung des Lösungsmittels bedingt eine noch nicht sehr bedeutende Verringerung seines Lösungsvermögens, so daß, wie bereits angedeutet, das Makromolekül während der gesamten Einwirkungsdauer des NaOH, zumindest größtenteils, in Lösung bleibt. In Lösung sind nun die wenigen Tropfen NaOH durchwegs ausreichend, um die Verfärbungswirkung und außerdem einen Abbau zu bewirken, den *McCartney* auf Grund seiner viskosimetrischen Messungen feststellen konnte.

Die Lösung färbt sich unmittelbar nach der Laugenzugabe gelblich, wird dann im Laufe einiger Stunden (stets bei Zimmertemperatur) intensiv gelb-orange,

⁵ *J. R. McCartney*, Mod. Plast. Mag., Juli 1953.

teil, das Reaktionsprodukt UV-spektrophotometrisch erfassen zu können. Eine gewisse Abweichung des Reaktionsablaufes spiegelt sich ja schon darin, daß in Lösung keine Vernetzung, oder zumindest nur in sehr geringem Maße, auftritt — das Polymere behält ja stets seine Löslichkeit bei — dafür aber ein Abbau. Vielleicht aber beruhen sowohl Vernetzung bei der heterogenen als auch Abbau bei der homogenen Verseifung auf demselben Prinzip; die eng aneinander liegenden Polymerketten im festen PAN begünstigen dort natürlich eine Vernetzung, während bei dem weiteren Abstand der Ketten in Lösung diese Möglichkeit weniger gegeben ist.

Abb. 1 (Kurve 1) zeigt das Ergebnis einer homogenen Verseifung von PAN in Dimethylformamid (DMF). 5 ml einer 1%igen Lösung wurden mit etwa 3 Tropfen 2 n NaOH versetzt. Gemessen wurde nach mehreren Tagen. Man sieht eine gewaltige Verbreiterung des normalen PAN-Maximums. Die gewohnte Bande bei 3700 mm^{-1} scheint rotverschoben nach 3500 mm^{-1} , vielleicht sogar bis 3300 mm^{-1} verbreitert zu werden. Gleichzeitig tritt die schon mehrfach bei 2700 mm^{-1} beobachtete Bande wieder auf und fließt anscheinend mit der anderen zusammen. Ein Bestehen der Absorption aus zwei Teilbanden kann man gerade noch erkennen.

Daneben wurde auch eine Verseifung in Dimethylsulfoxyd (DMSO) durchgeführt. Die Bedingungen waren im Wesentlichen dieselben, nur wurde bloß ein Tropfen 2 n NaOH zugesetzt, weil 3 Tropfen schon in wenigen Minuten dunkelrot färbten. Es wurde schon etwa zwanzig Stunden nach Ansetzen der Lösung vermessen, da die Verseifung hier also augenscheinlich viel rascher verläuft und möglicherweise auch weiter führt, als in DMF. Wahrscheinlich hängt diese Tatsache damit zusammen, daß DMSO für PAN ein besseres Lösungsmittel bildet, als DMF. Der Kurvenverlauf (Abb. 1, Kurve 2) ist prinzipiell ähnlich, wenn auch nicht ganz gleichartig, was aber in Anbetracht der andersartigen Bedingungen nicht verwunderlich ist.

In diesem Zusammenhang verdient auch folgender Versuch genannt zu werden. In der Arbeit von McCartney wurde die Vermutung geäußert, die Rotfärbung von PAN in DMF sei auf eine Reaktion der $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Gruppen mit dem aus DMF durch Alkalisplaltung entstandenem Dimethylamin zu-

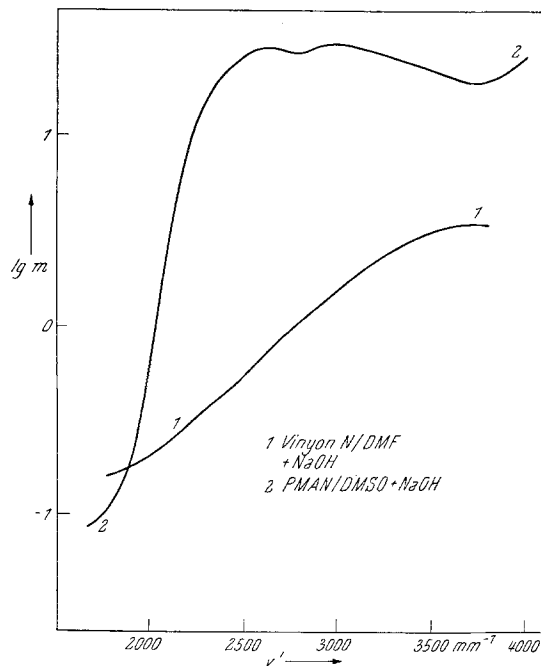


Abb. 2. UV-Spektren von homogenem verseiftem Vinyon N und Polymethacrylnitril

rückzuführen. Es wurde versucht, durch Zugabe einesamins (in unserem Falle Äthylamin) zu einer Lösung von PAN in einem anderen Lösungsmittel als DMF, u. zw. in DMSO, eine Verfärbung zu erzielen. Nach Erhitzen trat auch intensive Rotfärbung auf, die jedoch nicht einer Reaktion zwischen $\text{—C}\equiv\text{N}$ und Amin zugeschrieben werden kann, denn sonst dürfte ja bei Abwesenheit von DMF durch NaOH keinerlei Rotfärbung hervorgerufen werden. Vielmehr handelt es sich hier wahrscheinlich ebenfalls um eine Verseifung infolge der Alkalität desamins. Dafür spricht auch der UV-Kurvenverlauf (Abb. 1, Kurve 3), der besonders mit dem aus PAN in DMF durch NaOH erhaltenen große Ähnlichkeit aufweist.

b) *Vinyon N*: Eine homogene Verseifung von Vinyon N bietet ähnliche Erscheinungen wie die heterogene Verseifung. Nach der Laugenzugabe färbt sich die Lösung gelbbraun, um alsdann braun zu werden und in diesem Zustand zu bleiben. Die Bedingungen waren wieder dieselben. 5 ml einer 1%igen Lösung wurden mit 3 Tropfen 2 n NaOH versetzt. Das Ergebnis der Messung zeigt Abb. 2, Kurve 1. Man sieht wieder die typische Vinyon-N-Kurve, an der sich nichts Wesentliches verändert hatte. Die bemerkenswerte Stabilität der Vinyon-N-Konfiguration zeigt sich also auch hier.

c) *PMAN*: Bei diesem Polymeren wurde die homogene Verseifung in DMSO durchgeführt, nachdem Versuche mit Tetrahydrofuran wohl wegen seiner unbefriedigenden Lösungseigenschaften zu keinem brauchbaren Resultat geführt hatten. Hier wurde, wegen der schwereren Angreifbarkeit von PMAN, 4 n NaOH verwendet. Die Lösung färbte sich intensiv gelb und wurde sodann deutlich orangefarben. Es deutet dies darauf hin, daß hier die homogene Verseifung möglicherweise sogar noch etwas weiter führt als die heterogene. Dies vielleicht deshalb, weil in Lösung bei dem weiteren Abstand der Ketten voneinander der Effekt der sterischen Behinderung sich nicht so stark auswirkt wie im festen Zustand. Beachtenswert ist auch die von *McCartney* gemachte Beobachtung, daß PMAN in Lösung durch NaOH nicht nennenswert abgebaut wird.

Etwa 20 Stunden nach Ansetzen der Lösung wurde gemessen (Abb. 2, Kurve 2). Die Ähnlichkeit des Ergebnisses mit dem der PAN-Verseifung ist verblüffend. Es beweist dies, daß der Verseifungsvorgang doch ziemlich nach demselben Schema ablaufen dürfte wie bei PAN.

Daß Vernetzung im festen Zustand und Abbau in Lösung auch irgendwie zusammenhängen, deutet die Tatsache an, daß bei PMAN die Vernetzung beim heterogenen Verseifungsvorgang weniger stark erfolgt und beim homogenen der Abbau sehr gering ist. Möglicherweise stehen diese Vorgänge mit der gleichzeitig vor sich gehenden Verfärbung nur in losem Zusammenhang.