

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 8. Mitt.: Pyrolyse von Vinyon N

Von

J. Schurz, W. Skoda* und **H. Bayzer****

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1960)

Vinyon N wird bei 160° C hitzegeschädigt und die dabei auftretenden Veränderungen werden untersucht. Der Chlorgehalt nimmt rasch linear ab, während der Stickstoffgehalt unverändert bleibt. Dagegen verschwindet die Löslichkeit in Dimethylformamid fast ganz. UR-Untersuchungen zeigen das Auftreten von neuen Bindungen, die auf sekundäre Amidbindungen und konjugierte Doppelbindungen hinweisen. Die beobachteten Erscheinungen werden diskutiert.

Vinyon N ist ein Mischpolymerisat aus 40% Polyacrylnitril (P. A. N.) und 60% Polyvinylchlorid (P. V. C.). Daraus hergestellte Fasern zeigen stets eine leicht gelbliche Färbung, die offenbar darauf zurückgeht, daß während der Herstellung eine leichte Hitzeschädigung eintritt. Man kann nun versuchen, dies durch Zusatz von Stabilisatoren zu verhindern, da ja für beide Komponenten solche sehr wohl bekannt sind. Speziell für P. V. C. wurden eine große Menge recht effektiver Stabilisatoren gefunden, die jedenfalls alle HCl-Acceptoren darstellen, da ja die HCl-Abspaltung und anschließende Ausbildung von Polyen-Strukturen als Ursache der Verfärbung gelten. Auf einige neuere Arbeiten zu diesem Gegenstand sei hingewiesen¹. Bei P. A. N. hat man weniger begründete

* Neue Anschrift: Österr. Unileverges., Wien.

** Neue Anschrift: Österr. Stickstoffwerke AG, Linz/Donau.

¹ *L. H. Wartmann*, Ind. Engng. Chem. **47**, 1013 (1955); *J. Polym. Sci. 28*, 537 (1958); *D. E. Winkler*, *J. Polym. Sci. 35*, 3 (1959); *R. R. Stromberger, S. Strauss und B. G. Achhammer*, *J. Polym. Sci. 35*, 355 (1959); USP 2 789 100; *A. Konishi*, *Nippon Kagaku Zasshi 78*, 1517 (1957); ref. *Chem. Abstr. 53*, 23056f.

Vorstellungen über den Mechanismus der Hitzeverfärbung; man spricht von kondensierten Naphthyridinringen² sowie von Vernetzungen über Azomethingruppen³. Dennoch wurde auch hier eine große Menge von Stabilisatoren bekannt; eine kleine Auswahl aus der umfangreichen Patentliteratur sei angegeben⁴. Für das Mischpolymerisat Vinyon N ist noch nicht soviel über Stabilisatoren bekannt geworden. Wir haben vor einiger Zeit eine große Menge von Substanzen, die bei den Komponenten wirksam sind, untersucht und auch für einige Fälle eine beträchtliche Schutzwirkung festgestellt; am ausgeprägtesten war sie für Carbonate, Bicarbonate, Oxalate und gewisse Phosphate des Calciums und Natriums. Die Wirkung von Stearaten und von Bleioxyd war schwach.

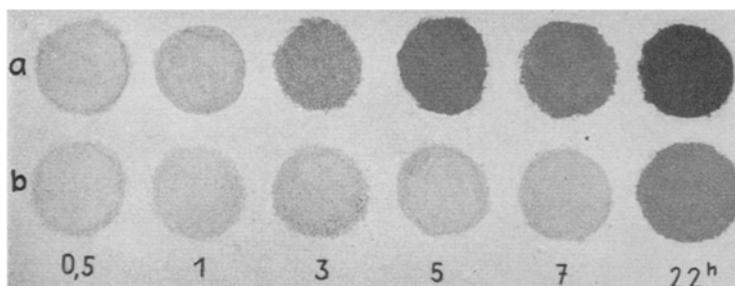


Abb. 1. Vinyon N-Proben, bei 160°C erhitzt (0,5, 1, 3, 5, 7 und 22 Stdn.). Oben: Reines Vinyon N unten: mit Na_2CO_3

Die Abb. 1 zeigt die Verfärbung, die sich bei Vinyon N-Proben ausbildet nach 0,5-, 1-, 3-, 5-, 7- und 22 Stunden Erhitzen bei 160°C, und zwar oben ohne Stabilisator, unten mit Zusatz von Natriumcarbonat.

In dieser Arbeit geben wir kurz einige Ergebnisse bekannt, die wir bei der Untersuchung der Pyrolyse von Vinyon N erhalten haben.

Analysenergebnisse

Die ersten Anhaltspunkte erhielten wir durch Chlor- und Stickstoffbestimmungen, die an unbehandeltem und verschieden stark hitzegeschädigtem Vinyon N durchgeführt wurden. (Die Serie der hitzegeschädigten Proben wurde durch 0,5-, 1-, 3-, 5-, 7- und 22stdg. Erhitzen bei 160°C im Trockenschränk hergestellt.) Für das aus 60 Gew.% P. V. C. und 40 Gew.%

² N. Grassie und I. C. McNeill, J. Polym. Sci. **27**, 207 (1958), **30**, 37 (1958), **31**, 204 (1958), **33**, 171 (1958).

³ J. Schurz, J. Polym. Sci. **28**, 438 (1958).

⁴ Vgl. USP 2 841 568, 2 735 834, 2 740 766, 2 739 140, 2 745 821, 2 760 950, 2 772 250, 2 774 648, 2 775 574, 2 784 172, 2 792 380, 2 801 987, 2 806 831, 2 804 444, 2 716 095; BP 775 422, 793 482, 791 765; DP 920 033, 954 454, 7 373. FP 1 100 638.

P. A. N. bestehende Mischpolymerisat errechnet sich folgende prozentuelle Zusammensetzung:

Kohlenstoff:	50,22%
Wasserstoff:	5,18%
Stickstoff:	10,56%
Chlor:	34,04%

Stickstoffbestimmungen nach der *Kjeldahl*-Methode ergaben in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 10,55% N, der nach der Halbmikromethode nach Schöniger ermittelte Chlorgehalt betrug 32,49% Cl. Die Analysen an den getemperten Vinyon N-Proben ergaben zunächst, daß der Stickstoffgehalt, selbst bei sehr starker Schädigung (22 Stdn./160° C), die schon eine braunschwarze Verfärbung des Polymerisates bewirkte, keine Abnahme erfuhr. Dahingegen nahm der Chlorgehalt von Vinyon N mit zunehmender Hitzeschädigung ziemlich stark ab und zwar linear (Abb. 2). Es ist als sicher

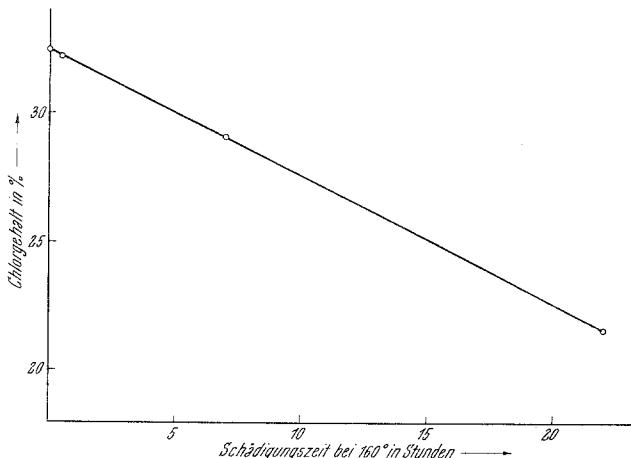


Abb. 2. Abnahme des Chlorgehaltes mit zunehmender Schädigungszeit bei 160°C

anzunehmen, daß die Abnahme des Chlorgehaltes durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem P. V. C.-Anteil von Vinyon N zustandekommt, denn es ist schon lange bekannt, daß der Hitzeabbau von P. V. C. eine HCl-Abspaltung unter Bildung konjugierter Polyen-Strukturen zur Folge hat (vgl. Fußnote 1). Andererseits kann aber aus der Konstanz des Stickstoffgehaltes bei der Hitzebehandlung von Vinyon N nicht geschlossen werden, daß der P. A. N.-Anteil keine Veränderung erleidet. Vielmehr spricht dafür die Tatsache, daß die angewendete Temperatur von 160° C keinesfalls genügen würde, um bei Polyacrylnitril eine Hitzeschädigung hervorzurufen. Wie wir feststellen konnten, findet eine solche erst bei Temperaturen über 200° C statt. Es ist aber natürlich leicht möglich, daß der P. A. N.-Anteil im Vinyon N sekundär durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff verändert wird.

Löslichkeit

Wir untersuchten auch bei hitzegeschädigtem Vinyon N quantitativ die Abnahme der Löslichkeit in Dimethylformamid (DMF). Dafür wendeten

wir die gleichen Bedingungen an, wie bei der Untersuchung der Pyrolysevorgänge von P. A. N., nämlich 4stdg. Extraktion der verschiedenen stark geschädigten Proben mit DMF am Rückfluß⁵. Durch Auswiegen des unlöslich gebliebenen Rückstandes ergaben sich die in Abb. 3 dargestellten Werte.

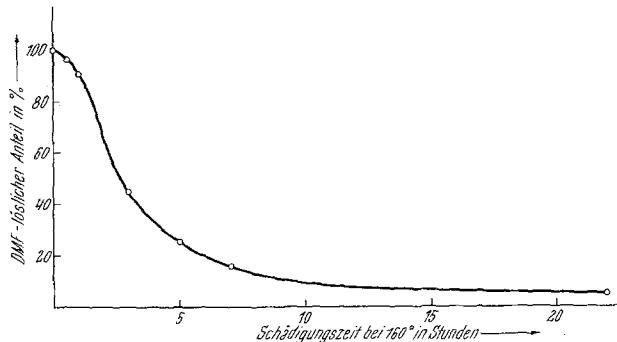


Abb. 3. Die Abnahme der Löslichkeit in Dimethylformamid mit zunehmender Schädigungsdauer (bei 160° C)

Man erkennt daraus, daß auch das Vinyon N durch die Hitzeeinwirkung weitgehend unlöslich wird, wenn auch die Abnahme der Löslichkeit bei kurzen Schädigungszeiten nicht so rasch erfolgt wie bei P. A. N. Aus den tiefgelb gefärbten DMF-Extrakten fiel nach Zugabe von Wasser der lösliche Anteil von Vinyon N als weißer Niederschlag aus. Es handelte sich dabei offensichtlich um die unverändert gebliebene Substanz, die durch die Hitzeeinwirkung nicht angegriffen wurde.

Ultrarotspektren

Als sehr aufschlußreich erwiesen sich die von den verschiedenen Proben aufgenommenen UR-Spektren, wofür wieder KBr-Preßlinge verwendet wurden. Abb. 4/I zeigt das UR-Spektrum von unbehandeltem Vinyon N. Einige der auftretenden Banden können mit Sicherheit zugeordnet werden, und zwar:

3,43 μ (2915 cm^{-1}):	CH-Valenzschwingung
4,46 μ (2242 cm^{-1}):	C≡N-Valenzschwingung
6,95 μ (1439 cm^{-1}):	CH ₂ -Deformationsschwingung
14,40 μ (694 cm^{-1}):	C—Cl-Valenzschwingung
2,82 μ (3546 cm^{-1}):	} Wasser von KBr
6,17 μ (1621 cm^{-1}):	

Daneben treten noch andere Schwingungen auf, deren Zuordnung bis jetzt noch nicht gelungen ist und die wahrscheinlich zum Teil von Verunreinigungen des Produktes herrühren:

5,76 μ (1736 cm^{-1})	7,94 μ (1259 cm^{-1})
6,00 μ (1667 cm^{-1})	9,56 μ (1045 cm^{-1})
7,38 μ (1355 cm^{-1})	10,00 μ (1000 cm^{-1})
	11,40 μ (877 cm^{-1})

⁵ W. S. Skoda, J. Schurz und H. Bayzer, Z. physikal. Chem. **210**, 35 (1959).

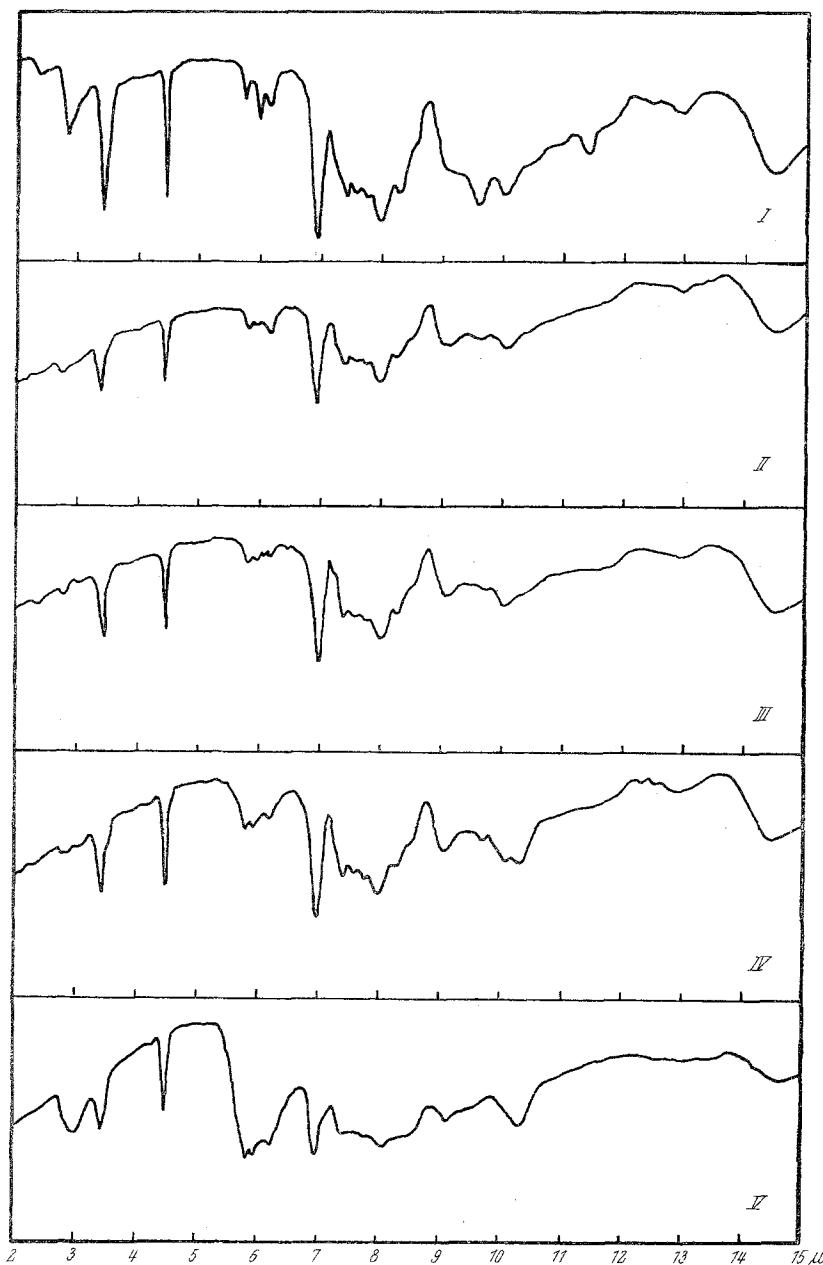


Abb. 4. UR-Spektren von hitzegeschädigten Vynylon N-Proben. (160°C; I: ungeschädigt, II: 0,5 Stdn., III: 1 Stde., IV: 5 Stdn., V: 22 Stdn.)

Die UR-Spektren der geschädigten Vinyon N-Proben ($160^\circ/0,5, 1, 5, 22$ Stdn.), die in Abb. 4/II—V dargestellt sind, zeigen im Vergleich damit einige Abweichungen. Diese treten zum Teil schon bei den schwach geschädigten Proben in Erscheinung, sind aber am besten bei den stärker geschädigten zu beobachten. Zunächst tritt bei 3μ (3330 cm^{-1}) eine neue Absorptionsbande auf, die mit ziemlicher Sicherheit einer NH-Valenzschwingung zuzuschreiben ist. Da im festen Zustand untersucht wurde, ist diese ziemlich breit ausgeprägt. Die Intensität dieser Schwingung ist besonders bei Probe V sehr groß und übertrifft in diesem Fall sogar die der CH-Valenzschwingung. Da auch bei $5,95 \mu$ (1680 cm^{-1}) eine deutliche Infexion wahrnehmbar ist, die höchstwahrscheinlich von einer Carbonylabsorption herrührt (Amidbande I), kann man auf das Vorhandensein sekundärer Amidbindungen schließen. Weiters ist bei $6,20 \mu$ (1610 cm^{-1}) eine zusätzliche Bande vorhanden, die auf konjugierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen hinweist ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung). Auf Grund der Lage dieser Bande hat man mit einer größeren Anzahl konjugierter Doppelbindungen zu rechnen. Damit in Übereinstimmung steht auch das Auftreten einer Bande bei $10,35 \mu$ (965 cm^{-1}), die man einer $\text{CH}=\text{CH}$ -Deformationsschwingung zuordnen kann. Bei V überdeckt diese Schwingung die Absorptionsbande bei 10μ (1000 cm^{-1}), die sonst bei allen anderen Spektren zu bemerken ist. Schließlich ist noch bei $5,85 \mu$ (1710 cm^{-1}) eine neue Absorptionsbande entstanden, deren Lage auf eine Carbonylfrequenz von höheren ungesättigten Fettsäuren hinweist. Damit in Übereinstimmung steht übrigens die Beobachtung von Fox⁶, daß die Ultravioletts-Absorptionsbanden von oxydierter α -Oleostearinsäure und Crotyldenaceton ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) weitgehend dem Spektrum von wärmebehandeltem Polyvinylchlorid gleichen, da alle diese Substanzen bei 2730 \AA ein charakteristisches Absorptionsmaximum aufweisen, das der Carbonylgruppe zuzuschreiben ist. Aus den Spektren geht weiter hervor, daß, wie nach den Chlorbestimmungen auch zu erwarten war, die Intensität der $\text{C}-\text{Cl}$ -Schwingung bei $14,40 \mu$ (694 cm^{-1}) stark abnimmt. Aber auch die Intensität der Nitrilschwingung bei $4,46 \mu$ (2242 cm^{-1}) wird mit zunehmendem Schädigungsgrad geringer, wie aus dem Intensitätsverhältnis $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ hervorgeht (I_{CH} = Intensität der Bezugssbande bei $6,9 \mu$); vgl. Tab. 1.

Tabelle 1

Schädigungszeit	$I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$
1 Stunde	0,97
5 Stunden	0,92
22 Stunden	0,82

Diskussion

Die Hitzeschädigung von P. V. C. führt zu bräunlichen bis schwarzen Produkten; eine Rosaverfärbung wurde kürzlich als Folge eines Pilzbefalles erkannt⁷ und die charakteristische Rotfärbung mit Pyridin und

⁶ V. W. Fox, J. G. Hendricks und H. J. Ratti, Ind. Engng. Chem. **41**, 1774 (1949).

⁷ T. A. Girard und C. F. Koda, Mod. Plast. Juni **1959**, 148.

methanol. KOH ist in ihrem Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärt⁸. Die Hitzeschädigung von P. A. N. führt zu braunroten bis braunschwarzen Produkten, die im Gegensatz zu den roten Verseifungsprodukten mit HCl nicht entfärbbar sind. Versucht man, hitzegeschädigtes braunes P. A. N. zu verseifen, z. B. durch Erhitzen mit 18proz. NaOH, so findet weder Entfärbung noch Lösung statt, doch färbt sich die Natronlauge braunrot und das P. A. N. wird klebrig, offenbar durch Zuende-verseifen von unbeschädigten CN-Gruppen; die Farbe des festen P. A. N. ändert sich zugleich von braun nach braunrot. Jedenfalls läßt sich das hitzegeschädigte P. A. N. nicht mehr bis zur löslichen Säure verseifen, wie es für die roten Zwischenprodukte der Verseifung ohne weiteres möglich ist, was dafür spricht, daß bei der Hitzeschädigung jedenfalls eine irreversible kovalente Vernetzung erfolgte, im Gegensatz zur partiellen Verseifung, wo reversible Vorgänge geschehen, die übrigens in mannigfacher Weise für praktische Belange ausgenutzt wurden⁹.

Vinyon bildet bei der Hitzeschädigung ebenfalls gelbe bis dunkelbraune Färbungen aus, die gegen HCl beständig sind und mehr an P. V. C. erinnern als an P. A. N. Offenbar laufen bei der Hitzeschädigung von Vinyon N mehrere Reaktionen ab. Wir stellen uns vor, daß primär der P. V. C.-Anteil angegriffen wird und dabei durch HCl-Abspaltung konjugierte Polyenstrukturen entstehen, die sich in den UR-Spektren durch die Banden bei 6,2 und 10,35 μ zu erkennen geben. Die visuell bemerkbare Verfärbung von hitzegeschädigtem Vinyon N ist wahrscheinlich auf diese Strukturen zurückzuführen. Im weiteren Verlauf unterliegen diese konjugierten Systeme teilweise einer Oxydation durch Luftsauerstoff, wodurch Carbonylgruppen gebildet werden. Sekundär wird aber auch der P. A. N.-Anteil von Vinyon N verändert, wahrscheinlich mittels einer durch das abgespaltene HCl autokatalytisch beschleunigten Reaktion. Dabei werden vermutlich die Nitrilgruppen angegriffen und es entstehen schließlich sekundäre Amidbindungen (Abnahme der Nitrilfrequenz, Auftreten einer NH-Schwingung im Ultrarot!), zusammen mit einer zwischenmolekularen Vernetzung, wodurch das Unlöslichwerden bei zunehmender Hitzeschädigung erklärt werden könnte.

Den European Research Associates danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ H. Wechsler, J. Polym. Sci. **11**, 233 (1953).

⁹ Vgl. USP 2 751 277, 2 812 317, BP 735 183; FP 1 095 919, 1 053 260; Ital. P. 549 877; Schweiz. P 300 886.