

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 9. Mitt.:

Weitere Versuche zur Hitzeschädigung von Polyacrylnitril

Von

J. Schurz, A. Ullrich* und H. Zah**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Es werden Polymerisationsversuche an Polyacrylnitril (P.A.N.) beschrieben sowie Versuche zur Kondensation von P.A.N. mit Ammoniak. Ferner wird hitzegeschädigtes P.A.N. osmometrisch und viskosimetrisch studiert, wobei eine Zunahme des Molekulargewichtes gefunden wird, die als Ausdruck einer Vernetzung gedeutet wird. Damit wird auch die rasch verminderte Löslichkeit bei der Hitzeschädigung erklärt.

Einleitung

Da die Vorgänge bei der Hitzeschädigung von Polyacrylnitril (Verfärbung, Unlöslichwerden, gesteigerte Temperaturbeständigkeit ohne einschneidenden Stärkeverlust) noch nicht als aufgeklärt gelten können, haben wir weitere Versuche dazu angestellt. Wir haben zunächst die Bedingungen der radikalisch initiierten Polymerisation variiert, insbesondere studierten wir auch den Einfluß einer besonderen Reinigung der Monomeren. Ferner haben wir im Autoklaven Ammoniak mit P.A.N. kondensiert und dabei Produkte erhalten, die den hitzegeschädigten in gewisser Hinsicht ähnlich waren. Zuletzt haben wir osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an hitzegeschädigten P.A.N.-Proben durchgeführt, wobei wir einwandfrei eine Vergrößerung des Molekulargewichtes, also Vernetzung, nachweisen konnten, obgleich die rasch steigende Unlöslichkeit hier ein Hindernis war. In dieser Arbeit wollen wir die erhaltenen Ergebnisse kurz berichten.

* Neue Adresse: Institut Pasteur, Paris.

** Neue Adresse: Veitscher Magnesitwerke AG, Veitsch.

Polymerisationsversuche

1. Zusätze

Wir arbeiten mit Fällungspolymerisation in Anlehnung an eine von Bacon¹ angegebene Methode. Der Ansatz wurde durch reinen Stickstoff sauerstofffrei gehalten, die Temp. war 30° C. Nähere Angaben sind bei Zah² be-

Tabelle 1

Nr.	Ansatz	Ausbeute %	$[\eta]$ DMF	UV ₃₉₀₀ lg m	Verfärbungszahl
1	normal, aber erhöhte Temperatur (44° C)	72	0,98	2,4	1
2	normal	61	1,22	1,8	3
3	normal, 5fache Katalysatormenge.....	78	0,60	1,64	2
4	normal + 1% H ₂ SO ₄	25	4,08	1,74	5
5	normal + 1% Sulfosalicylsäure.....	45	2,99	1,05	7
6	normal + 1% Sulfanilsäure	65	1,36	0,9	8

schrieben. Die Initiierung erfolgte durch Ammoniumpersulfat [Normalansatz: 41 ml Wasser (O₂-frei), 5 ml 2proz. (NH₄)₂SO₄-Lösung, 4 ml 1proz. NaHSO₃-Lösung, 3 ml gereinigtes Acrylnitril]. Die Polymerisation wurde

nach 30 Min. unterbrochen, allerdings ließen wir dann den Ansatz bei Zimmertemp. und ohne Stickstoffstrom noch etwa 30 Min. stehen, so daß eine geringe Nachpolymerisation nicht ausgeschlossen ist. Dem Normalansatz wurden dann gewisse Stoffe zugesetzt. Vom aufgearbeiteten Polymerisat wurden zur Charakterisierung folgende Größen bestimmt: Die Ausbeute in Prozent, die Grenzviskositätszahl in Dimethylformamid (DMF) als Maß für den Polymerisationsgrad, die UV-Absorption bei 3900 mm⁻¹ (gemessen an Filmen, die aus DMF-Lösung gegossen waren) und die Neigung zur Hitzeverfärbung. Die letztere Größe wurde so bestimmt, daß DMF-Lösungen von je 0,157 g/100 ml 1 Stde. auf 130° C und anschließend 3 Stdn. auf 150° C erhitzt wurden, wobei sich eine deutliche Verfärbung nach Gelb einstellte. Hierauf wurden die Lösungen nach dem Grad der Verfärbung geordnet;

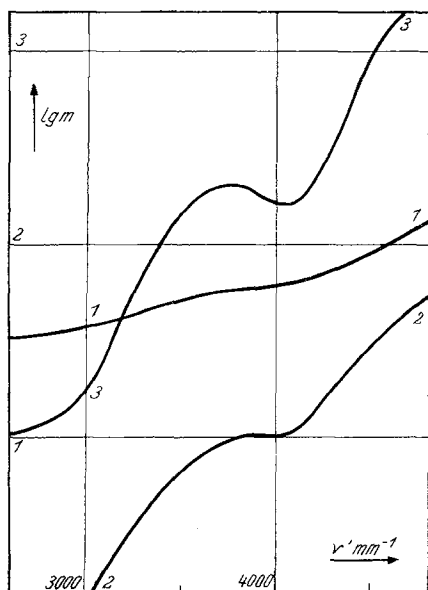


Abb. 1. UV-Spektren von P. A. N.-Filmen; Kurve 1: Tab. 1, Nr. 2; Kurve 2: Tab. 1, Nr. 5; Kurve 3: Tab. 2, Nr. 3

¹ R. G. F. Bacon, Trans. Faraday Soc. **42**, 149 (1946).

² H. Zah, Diss. Universität Graz 1957.

1 bedeutet geringste, 8 tiefste Verfärbung. Die Zahlen 1—8, die wir „Verfärbungszahlen“ nennen wollen, dienen als Maß für Neigung zur Hitzeverfärbung. Übrigens ließen sich die verfärbten Lösungen mit HCl nicht mehr entfärben, was in Übereinstimmung mit unseren Befunden an festem hitzegeschädigten P.A.N. steht. Einige Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die UV-Kurven, von denen Abb. 1 typische Beispiele bringt, zeigten die Ausbildung des P.A.N.-Maximums mehr oder weniger deutlich, das heißt, sie waren mit einem stärkeren oder schwächeren *Tyndall*-Effekt behaftet. Dieser kann nicht nur das UV-Maximum verflachen, er kann es auch ganz zum Verschwinden bringen, ja, wenn er genügend groß ist, kann er bewirken, daß mit *Tyndall*-Effekt eine niedrigere Extinktion gemessen wird als ohne; allerdings nur, wenn wir es mit großen Teilchen (Makromolekülen) zu tun haben, die eine starke Vorwärtsstreuung im sichtbaren Licht ergeben.

Dies ist auch leicht zu zeigen. Ist I_0 die Primärintensität, I_d die durchgelassene Intensität (für sie gilt $I_d = I_0 \cdot e^{-kd}$), I_a die absorbierte Intensität, I_s die abgestreute Intensität, I die gesamte Intensität, die die Photozelle trifft und x der Bruchteil von I_s , der die Photozelle trifft, so gelten folgende Beziehungen:

Ohne *Tyndall*: $I_0 = I_d + I_a$; $I_s = 0$, $I = I_d$;

somit die Extinktion $E_1 = \lg(I_0/I) = \lg[(I_d + I_a)/I_d]$.

Mit *Tyndall*: $I_0 = I_d + I_a + I_s$; $I = I_d + x \cdot I_s$

somit die Extinktion $E_2 = \lg(I_0/I) = \lg[(I_d + I_a + I_s)/(I_d + x \cdot I_s)]$

normalerweise ist $x \cdot I_s \ll I_s$, daher $E_2 > E_1$ und

$$(I_d + I_a + I_s)/(I_d + x \cdot I_s) > (I_d + I_a)/I_d,$$

das heißt, mit *Tyndall* erhält man eine höhere Extinktion als ohne, wie man es gewöhnlich auch beobachtet. Bei starker Vorwärtsstreuung ist das nun anders, da der Bruchteil $x \cdot I_s$ beträchtliche Werte annehmen kann. Man kann hier die Ungleichung ansetzen:

$$(I_d + I_a)/I_d \geq (I_d + I_a + I_s)/(I_d + x \cdot I_s),$$

deren Lösung ergibt:

$$x \geq I_d/(I_d + I_a) \geq 10^{-E_1}.$$

Daraus leitet man sofort die Bedingung ab:

$$\text{für } x \leq I_d/(I_d + I_a) \text{ ist } E_2 \leq E_1.$$

Bei starker Vorwärtsstreuung wird der Fall 3 ($x > I_d/(I_d + I_a)$) eintreten und somit $E_2 < E_1$ werden. Der Unterschied ist um so größer, je größer I_s im Vergleich zu I_d und I_a ist.

Bei Betrachtung der in Tab. 1 niedergelegten Ergebnisse sehen wir zunächst, daß im allgemeinen Zusätze, die die Ausbeute erhöhen, das Molekulargewicht senken und umgekehrt. Für unsere Zwecke ist beson-

ders interessant, daß auch UV-Absorption und Verfärbungszahl teilweise verkehrt proportional sind, woraus jedenfalls geschlossen werden kann, daß die Extinktion im UV nicht gleichsinnig mit der Verfärbungsneigung verläuft.

2. Variation der Bedingungen. Vorbehandlung des Monomeren

Bisher hatten wir das monomere Acrylnitril stets durch Destillieren gereinigt. Nun wurde es zusätzlich einige Male mit destill. Wasser und dann mit 25proz. Ammoniak (d 0,91, p. a.) unter Rühren gewaschen, bis das Acrylnitril mit Lackmus alkalisch reagierte. Anschließend wurde wieder mit destill. H₂O gewaschen und dann gründlich mit reinem CaCl₂ getrocknet. Das so behandelte Acrylnitril wurde endlich noch einmal destilliert. Wir wählten als Polymerisationsmethode wiederum die Fällungspolymerisation, als Initiatoren optisch reines K₂S₂O₈ und α, α' -Azobisisobuttersäuredinitril (AIBN). Die Reaktion wurde in einem Becherglas durchgeführt, das sich in einem Vakuumexsiccator befand. Der Ansatz wurde zunächst mit gereinigtem, O₂-freiem Stickstoff gesättigt, hierauf wurde die Luft im Exsiccator durch N₂ verdrängt. Zuletzt wurde der Exsiccator evakuiert und im Trockenschrank auf der Polymerisationstemperatur gehalten. Polymerisationsdauer war stets 24 Stdn. Der Grundansatz war: 3 ml Acrylnitril, 9 ml destill. H₂O, 0,018 g Katalysator. Die einzelnen Polymerisationen und die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Näheres ist bei Ullrich³ nachzulesen.

Tabelle 2

Nr.	Ansatz	Verfärbung des Pulvers nach 30 Min. bei 220°	Polymeris. Temp. °C
1	normal, AIBN, 0,018 g Emulgator	hellbraun	40
2	normal, AIBN, 0,036 g Emulgator	dunkelbraun	40
3	normal, AIBN (kein Emulgator!)	gelb	40
4	normal, K ₂ S ₂ O ₈	hellgelb	40

Neben diesen Ansätzen wurde noch versucht, je einen Ansatz mit AIBN und K₂S₂O₈ unter ungereinigtem Stickstoff bei 60° C im Wasserstrahlvakuum zu polymerisieren. Die Induktionsperiode war länger (Sauerstoffspuren!), und vor allem war die Hitzeverfärbung (30 Min./220° C) viel stärker. Außerdem wurde je ein Ansatz mit AIBN und K₂S₂O₈ (normal, mit gereinigtem Stickstoff) bei Zimmertemp. angesetzt. Nach anfänglicher Trübung des Kaliumpersulfat-Ansatzes war hier die Polymerisation in zwei Tagen zu Ende, während der AIBN-Ansatz nach 10 Wochen noch keine Spur einer Polymerisation zeigte (das Vakuum wurde, wenn notwendig, erneuert). Dies kann einerseits auf die größere Löslichkeit des Kaliumpersulfats in Wasser, andererseits auf die relativ beträchtliche Stabilität von AIBN bei niedrigen Temp. zurückgeführt werden. Von dem Polymeren des Ansatzes 3 (Tab. 2) wurde ein Film gegossen (aus DMF) und sein UV-Spektrum aufgenommen; es ist in Abb. 1, Kurve 3 dargestellt. Es fällt auf, daß hier das P. A. N.-Maximum

³ A. Ullrich, Diss. Universität Graz 1959.

bei 3750 mm^{-1} außergewöhnlich gut ausgeprägt ist, wie sonst nur nach Anbringen einer *Tyndall*-Korrektur. Allerdings liegt hier die Extinktion höher. Durch den nicht-oxydierenden Katalysator können hier keine Fremdgruppen eingebracht worden sein; da überdies die Polymerisation ebenfalls sehr schonend erfolgte, muß dieses Maximum wohl dem P. A. N., also den Nitrilgruppen, zugeschrieben werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden noch einfachen ammonper-sulfat-katalysierten Polymerisationsansätzen verschiedene organische Stoffe zugesetzt. Es erfolgte in allen Fällen eine Verschlechterung hinsichtlich der Hitzeverfärbung, so daß wir auf diese Experimente nicht näher eingehen wollen.

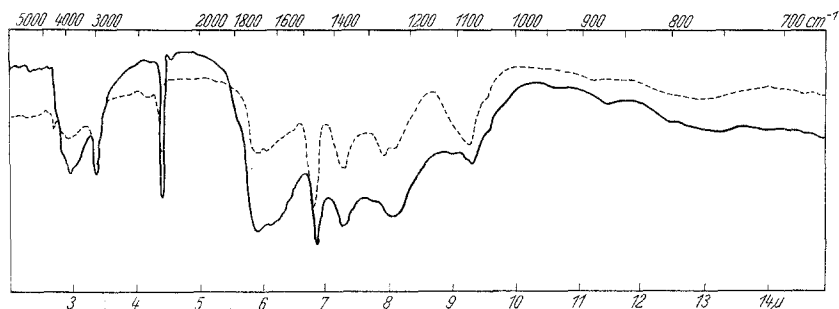


Abb. 2. UR-Spektren der Kondensationsprodukte aus P.A.N. und fl. NH_3

— 18 Std., $65\text{--}70^\circ\text{C}$, 30 atü
 - - - 36 Std., $65\text{--}70^\circ\text{C}$, 30—35 atü

Addition von NH_3 an P. A. N.

P. A. N.-Pulver wurde in absol. Äthanol suspendiert und durch eine Aceton/ CO_2 -Mischung abgekühlt. Hierauf wurde flüssiges NH_3 zugegeben, und zwar 100 ml auf 10 g P. A. N. (Näheres bei *Ulrich*³). Dieser Ansatz wurde im Autoklaven 18 Std., auf $65\text{--}70^\circ\text{C}$ gehalten (Druck etwa 30 atü). Das Reaktionsprodukt war hellgelb, der Stickstoff-Gehalt geringfügig erhöht (26,94 gegen 26,4%). Nur mehr 3% des Reaktionsproduktes waren in DMF löslich. Mit HCl trat keine Entfärbung ein, jedoch zeigte ein HCl-Extrakt ein UV-Maximum bei 4800 mm^{-1} , an derselben Stelle wie der HCl-Extrakt von hitzegeschädigtem P. A. N. Durch Erhitzen mit 50proz. NaOH erfolgte Farbvertiefung und dann Entfärbung unter Lösung; es erfolgte also völlige Verseifung zur Säure. In einem zweiten Autoklavenversuch wurde 36 Std. bei $65\text{--}70^\circ$ kondensiert (30—35 atü). Es wurde ein ockergelbes Produkt mit 26,99% N erhalten, das in DMF völlig unlöslich war. Der HCl-Auszug zeigte wieder bei $4700\text{--}4800\text{ mm}^{-1}$ ein UV-Maximum, ein zweites bei 2900 mm^{-1} . Die UR-Spektren dieser Proben sind in Abb. 2 dargestellt.

Molekulargewichtsbestimmung an hitzegeschädigtem P. A. N.

Das Molekulargewicht wurde nach der osmotischen Methode bestimmt, und zwar im Osmometer nach *Breitenbach* und *Forster*⁴ mit Ultracella-fein-Filtern. Die bei 220°C verschieden lang hitzegeschädigten Proben wur-

⁴ J. W. Breitenbach und E. L. Forster, Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 346 (1953).

den in DMF gelöst und hierauf osmotisch und auch viskosimetrisch bei 25° C vermessen. Einige wichtige Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt, die Variation des Molekulargewichtes (osmotisch) sowie der Grenzviskosi-

Tabelle 3

Schädigungsdauer in Min. (220°)	Verfärbung	M_{osm}	$[\eta]_{\text{DMF}}$
0	farblos	75 300	8,1
2	gelb	78 600	8,6
4	gelb	79 600	9,0
6	ocker	79 900	9,4
7	ocker	80 100	
10	braun	80 300	

tätszahl sind außerdem in Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt. Wurde P. A. N. länger als 4 Min. erhitzt, so zeigt es schon verminderte Löslichkeit;

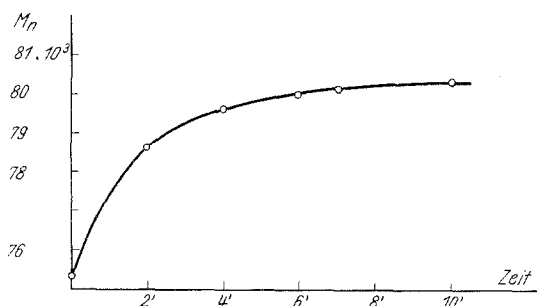


Abb. 3. Änderung des osmotischen Molekulargewichtes mit steigender Erhitzungsdauer

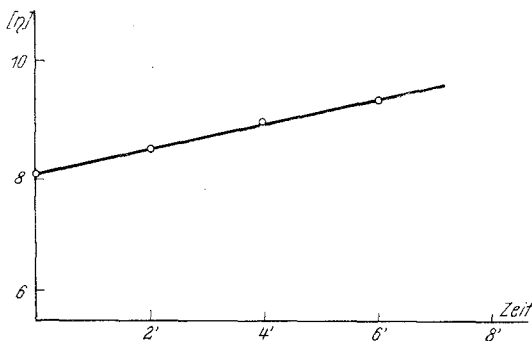


Abb. 4. Änderung der Grenzviskositätszahl mit steigender Erhitzungsdauer

die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Rückwaage des ungelösten Materials. Leider konnten infolge der rasch zunehmenden Unlöslichkeit nur relativ wenig geschädigte Proben untersucht werden, und überdies dürfte durch die partielle Lösung auch eine Fraktionierung in dem Sinne erfolgen, daß die vernetzten Anteile im unlöslichen Rückstand angereichert sind. Doch ist eine Zunahme des Molekulargewichtes eindeutig erkennbar, wenngleich sie absolut nur gering ist. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei 20 Min. Schädigung bei 220° C schon mehr als die Hälfte unlöslich ist (vgl. ⁵) und das DMF selektiv den noch

⁵ W. Skoda, J. Schurz und H. Bayzer, Z. physikal. Chem. **210**, 35 (1959); vgl. auch H. Zahn und P. Schäfer, Chem. Ber. **92**, 736, (1959); Makromol. Chem. **30**, 225 (1959).

wenig vernetzten und daher löslichen Anteil herauslösen wird. Übrigens steigt auch die Steigungskonstante der Viskositätskonzentrationsbeziehung mit zunehmender Schädigungsdauer, was ebenfalls auf eine Verzweigung hindeutet. Nebenbei soll erwähnt werden, daß wir auch für Vinyon N (40% P. A. N., 60% PVC) und für Vinyon HN (60% P. A. N., 40% PVC) einen Anstieg des k (nach *Martin*) beobachteten, wenn die Probe zunehmend hitzegeschädigt wurde⁶.

Diskussion

Wird P. A. N. in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 200° C erhitzt, so verfärbt es sich, verliert aber kaum an Festigkeit. Erst bei etwa 320° C kommt es zur Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (NH₃, H₂, HCN), und man erhält ein Destillat, das aus Aminen, Nitrilen und ungesättigten Verbindungen besteht. Als Ursache für die Hitzeverfärbung wird die Bildung von stickstoffhaltigen teilweise reduzierten heterocyclischen Ringen von Naphthyridin-Typ angenommen⁷, wir selbst haben eine Vernetzung über Azomethingruppen vorgeschlagen⁸. Jedenfalls muß es zu einer Konjugation von mindestens 5 ungesättigten Gruppen (hier $> C=N-$) kommen, damit eine Absorption im Sichtbaren eintritt. Im Sinne der Verfärbungshypothese mit Naphthyridinringen würde das 5 anellierte Ringe entsprechen. Hier spielt eventuell auch die Stereospezifität eine Rolle. Gewöhnliches P. A. N. gilt als ataktisch; vielleicht bewirken Basen eine Inversion zur isotaktischen Struktur⁹. Übrigens neigt P. A. N. besonders dazu, Radikale einzuschließen¹⁰. Unsere These der Vernetzung über Azomethingruppen (die einen ersten Schritt darstellt, dem eine weitere Reaktion folgen muß, die zur erforderlichen Konjugation führt), wurde kürzlich kritisiert⁷. Da jedoch meist auf Ergebnisse an Polymethacrylnitril Bezug genommen wurde, halten wir es für überflüssig, in Hinblick auf unsere Messungen an Polyacrylnitril darauf näher einzugehen. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß z. B. durch Erhitzen von Polyisopropenylmethylketon auf 300° ein dunkelbraunes Produkt entsteht, das ebenfalls aus anellierten Ringen besteht. Dennoch bleibt es gut löslich in Aceton, was als Argument dafür gewertet wird, daß keine Vernetzung vorliegt¹¹. Es ist daher fraglich, ob Naphthyridinringssysteme zur Unlöslichkeit führen können. Vor allem aber scheint wesent-

⁶ H. Streitzig, Diss. Universität Graz 1956.

⁷ N. Grassie, J. N. Hay und C. McNeill, J. Polym. Sci. **31**, 205 (1958); vgl. J. Polym. Sci. **27**, 207 (1958).

⁸ J. Schurz, J. Polym. Sci. **28**, 438 (1959).

⁹ C. L. Arcus und A. Bose, Chem. and Ind. **1959**, 456.

¹⁰ D. J. R. Ingram, M. C. R. S. Symone und M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc. **54**, 409 (1958).

¹¹ C. S. Marvel, E. H. Riddle und J. O. Corner, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 92 (1942); vgl. A. K. Chaudhuri, Makromol. Chem. **33**, 249 (1959).

lich, daß nach unseren Untersuchungen die Hitzeschädigung von P. A. N. von einer deutlichen Zunahme des Molekulargewichtes begleitet ist, die im Verein mit der Unlöslichkeit wohl als Beweis für eine Vernetzung gewertet werden kann. Die Hitzeschädigung von P. M. A. N. verläuft offenbar anders, da hier keine Vergrößerung des Molekulargewichtes beobachtbar ist und auch Unlöslichkeit erst bei sehr hohem Verfärbungsgrad (tieforange bis rot) erfolgt⁷. In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt werden, daß bei der ionischen Polymerisation von Methacrylnitril (LiNH_2 und flüssiges NH_3 bei -75°C) von vornherein gelb gefärbte Polymerisate entstehen¹² (vgl. unsere Kondensationsversuche mit flüssigem NH_3). Soweit die Befunde; vom Aufstellen einer Hypothese über die Verfärbung wollen wir absehen.

Den European Research Associates danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. *H. Bayzer* für die Ausführung der UR-Aufnahmen.

¹² *C. G. Overberger, E. M. Pearce und N. Mayer, J. Polym. Sci. 34, 109 (1959).*