

# Beitrag zur Pfropf-copolymerisation der Cellulose mit polymerisierbaren Monomeren im Wege der Kettenübertragung\*

Von

**M. Rebek, J. Schurz und W. Jacob**

Aus dem vormaligen Institut für die Chemie und chemische Technologie des Papierses und des Zellstoffes der Technischen Hochschule in Graz und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. März 1966)

Die Pfropfung der Cellulose mit Styrol im Wege der Kettenübertragung wird bei Abwandlung der Menge des Initiators, der Konzentration des Monomeren, der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur untersucht. Die Verwendung von anderen Initiatoren wie auch der Einsatz anderer Monomeren (Acrylnitril, Methylacrylat) werden einer kurzen Prüfung unterzogen.

Grafting of cellulose with styrene by means of chain transfer has been investigated by varying the amount of initiator, concentration of monomer, reaction time and temperature. The use of other initiators and other monomers (acrylonitrile, methylacrylate) has been tested.

## Einleitung

Makromolekulare Stoffe, die auf einem Linearmakromolekül, diesfalls Rückgratmolekül genannt, in kürzeren oder längeren Abständen kürzere oder längere Ketten aufgesetzt haben, begegnen sowohl von seiten der Grundlagenforschung, wie der Anwendung wachsendem Interesse. Man hegt die begründete Hoffnung, daß durch geeignete Verfahren Werkstoffe von bisher unerreichten Qualitätskombinationen gewonnen werden könnten.

Ein Arbeitsprinzip, das zu den eben angedeuteten Verbindungen führt und im letzten Jahrzehnt vielfach zur Anwendung kam, ist das *Pfropfen*: es gestattet die Erzeugung von Makroketten an Rückgratmakromolekülen.

---

\* Herrn Prof. Dr. Anton v. Wacek zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

Nun ist es nicht so, daß jedes Aufsetzen einer Seitenkette auf ein Linear-molekül als Pfpfung bezeichnet werden darf. Das Aufsetzen von Gruppen, allerdings meist sehr kurz-kettigen, wurde lange geübt, ohne daß man dabei von einer Pfpfung sprach. Die Bezeichnung kam erst auf, als man bestimmte Gruppen derart zur Reaktion mit einem linearen Makromolekül brachte, daß sie ein eigenes Wachstum entwickelten und so richtige Makroketten im Sinne einer Verzweigung des Trägermoleküls, eben des Rückgratpolymeren, ausbildeten. Der Ausdruck Pfpfen für diese Art der synthetischen Technik ist somit in Analogie zum botanischen Pfpfen zu verstehen.

Das erste Glied solcher Ketten ist hauptvalenzmäßig mit dem Rückgratpolymeren verbunden.

Es ist leicht zu ersehen, daß die Aufbaumöglichkeiten für solche Stoffe unausschreitbar groß sind, und die Eigenschaften der gewonnenen Produkte sich innerhalb weiter Grenzen werden abwandeln lassen.

Wir wollen zunächst feststellen, daß es drei große Gruppen von Pfpfprodukten gibt, die sich durch Entstehung und Bau der aufgepfopfeten Makroketten unterscheiden:

Es entstehen

durch Reaktion eines Rückgratpolymeren mit einem strukturell homogenen Monomerpartner — *Pfpfscopolymere*, mit zweierlei Monomerpartnern, die für sich ein Polykondensat unter gleichzeitiger Bildung von niedermolekularen, energiearmen Stoffen (Wasser, Ammoniak u. a.) erzeugen können, — *Pfpfscopolykondensate*, mit zweierlei Monomerpartnern, die für sich Polyaddukte erzeugen können, — *Pfpfscopolyad- dukte*.

Nun sind manche, durch wertvolle Eigenschaften ausgezeichnete Naturstoffe aus linearen Makromolekülen aufgebaut. Es war ein naheliegender Gedanke, sie durch Pfpfung zu modifizieren und so für bestimmte Zwecke noch geeigneter zu gestalten. Dadurch könnten zur Verfügung stehende Rohstoffquellen besser genutzt werden.

Ein schlagendes Beispiel dafür ist der Einsatz von Naturkautschuk oder Cellulose als Rückgratpolymere bei verschiedenen Pfpfversuchen.

Die zahlreichen Möglichkeiten, Makroketten an der Cellulose wachsen zu lassen, sind von *Schurz*<sup>1</sup> in einer zusammenfassenden Darstellung aufgezeigt worden. In einer späteren Veröffentlichung befaßte sich der Autor mit den Veränderungen der Eigenschaften der Cellulose durch aufgepfopfete Makroketten, wobei seine Ausführungen zum Teil auf den Ergebnissen eigener Experimente fußen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> *J. Schurz*, Das Papier **16**, 525 (1962).

<sup>2</sup> *J. Schurz*, Das Papier **18**, 437 (1964).

## Das Prinzip der Kettenübertragung

Das Aufpfropfen von polymerisierbaren Monomeren auf die Cellulose zur Herstellung von Pfcopolymeren kann auf zweierlei Art erfolgen:

1. Durch bestimmte Eingriffe physikalischer oder chemischer Natur werden an der Cellulosekette Radikalstellen geschaffen, mit denen die Monomermoleküle reagieren und hernach durch Wachstum die polymeren Seitenketten ausbilden,

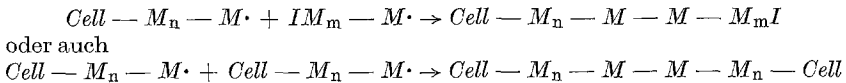
2. Eine durch Initiierung eines Monomermoleküls wachsende Kette überträgt ihre Radikalstelle auf ein vorhandenes Polymere, hier auf die Cellulose, wodurch ihr Wachstum unterbrochen wird. Die nun auf der Cellulose entstandene Radikalstelle reagiert mit noch vorhandenem Monomeren und läßt eine neue Makrokette entstehen, die sich als Seitenkette des Rückgratpolymeren darstellt. Wir sprechen diesfalls von Pfcung durch Kettenübertragung.

Die Pfcung der Cellulose durch Kettenübertragung würde sich durch folgende Reaktionsbilder veranschaulichen lassen:

- a) Zerfall des Initiators in zwei Radikale:  $I - I \rightarrow I \cdot + I \cdot$   
 b) Reaktion des Radikals mit dem Monomeren:  $I \cdot + M \rightarrow IM \cdot$   
 c) Kettenwachstum zur Homopolymerkette:  $IM \cdot + nM \rightarrow IM_nM \cdot$   
 d) Abbruch des Kettenwachstums durch ein H-Atom aus der Cellulose:  $IM_nM \cdot + H-Cell \rightarrow IM_nMH + Cell \cdot$ , Reaktion eines Monomerenmoleküls mit dem Radikal der Cellulose:  $Cell \cdot + M \rightarrow Cell-M \cdot$ , Wachstum zur Makrokette:  $Cell-M \cdot + nM \rightarrow Cell-M_nM \cdot$   
 e) Kettenabbruch:  $Cell-M_nM \cdot + T \cdot \rightarrow Cell-M_nMT$

$I-I$	Initiator
$I \cdot$	Initiatorradikal
$M$	Monomermolekül
$Cell-H$	Cellulose
$Cell \cdot$	Celluloseradikal
$T \cdot$	Abbrecher.

Der Kettenabbrucher kann irgend ein Radikal sein, z. B. auch eine wachsende Kette, die durch Kombination mit der wachsenden aufgepfropften Kette ihr Wachstum unterbricht.



Das Reaktionsbild zeigt, daß zwei Reaktionen miteinander konkurrieren: Bildung des erwünschten Pfcproduktes einerseits (Reaktion d) und Bildung des Homopolymerisats andererseits (Reaktion c). Das Reaktionsgemisch wird auch oft nicht verbrauchtes Monomere enthalten, ferner kann, im Falle einer Pfcung mit gelösten Monomeren, das Lösungsmittel eine Übertragung erfahren.

Es ist somit klar, daß die Aufarbeitung des nach der Pfcung anfallenden Materials meist einige Mühe erfordern wird.

Damit eine Pfpfung im Wege der Kettenübertragung sich wirtschaftlich günstig auswirkt, muß Reaktion c) gegenüber Reaktion d) möglichst zurücktreten. In der Sprache der Kinetik würde dies heißen, daß der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten  $K_d/K_c$  — die sogenannte Übertragungskonstante — möglichst groß ist. Dies trifft nun, nach den bisherigen Erfahrungen, für die Cellulose als solche nicht zu, vielmehr sind an ihr die Pfpfsergebnisse sehr mäßig. Immerhin sollen in Hinblick auf die Bedeutung des Problems die Verhältnisse einem detaillierteren Studium unterzogen werden.

Für unsere Versuche benützten wir einen gebleichten Fichten-Zellstoff, der uns von der Lenzinger Cellulose- und Papierfabrik AG, Lenzing, O.Ö., freundlicherweise geliefert wurde. Seine Kennzahlen sind:

$\alpha$ -Cellulose	95,7%
$\beta$ -Cellulose	2,43%
$\gamma$ -Cellulose	2,14%
Holzgummi	2,17%
Asche	0,13%
Kupferzahl	0,44
Kupferviskosität	743
Weißgrad	90,8
DP	1436.

Wir halten es zunächst für zweckdienlich, auf einige Definitionen hinzuweisen, die von *Schurz* zur Charakterisierung der abgelaufenen Pfpfreaktionen vorgeschlagen worden sind<sup>2</sup>. Technische und wirtschaftliche Bewertung der Umsetzungen wird dadurch ermöglicht:

$$\text{Umsatz: } U = \frac{(G - Z) + H}{M}$$

$$\text{Pfpfwirkungsgrad: } W = \frac{G - Z}{M} \quad \begin{array}{l} Z = \text{Gewicht der Cellulose} \\ G = \text{Gewicht des Pfpfproduktes} \end{array}$$

$$\text{Pfpfhausbeute: } A = \frac{G - Z}{Z} \quad H = \text{Gewicht des Homopolymerisats}$$

$$\text{Pfpfgehalt: } A' = \frac{G - Z}{G} \quad \begin{array}{l} M = \text{Gewicht des angesetzten} \\ \text{Monomeren} \end{array}$$

$$\text{Pfpfverhältnis: } V = \frac{G - Z}{G - Z + H}$$

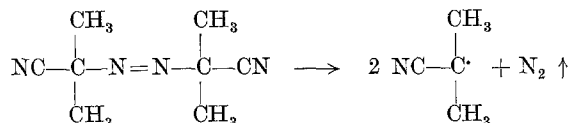
Pfpfversuche mit einem bestimmten Monomeren können gegliedert werden vor allem nach der Wahl des Initiators, also des das Monomere zum

Wachstum anregenden Agens. Ferner kann in Lösung, in Suspension bzw. Emulsion oder auch in Substanz gepfropft werden. Die engeren Bedingungen betreffen dann die Konzentration, die Temperatur und die Pfpfdauer.

Als Monomere dienten uns Styrol (*St*), Acrylnitril (*AN*) und Methylacrylat (*MA*). Sie kamen frisch destilliert zum Einsatz.

#### Anregung durch den thermischen Zerfall des Azo-bis-isobutyronitrils

Diese Azoverbindung, kurz mit *AIBN* bezeichnet, hat bekanntlich die Eigenschaft, bei Temperaturen um 50° C im Sinne der Gleichung



zu zerfallen. Die Reaktion ist streng 1. Ordnung.

Zunächst konnte in Erfahrung gebracht werden, daß Pfpfen mit gelösten Monomeren (Lösungsmittel: Benzol, Cyclohexan, Dimethylformamid), selbst an Inclusionscellulose zu keinen positiven Resultaten führt. Offenbar findet hier Kettenübertragung in viel höherem Maße auf das Lösungsmittel als auf die Cellulose statt. Daher versuchten wir, in Substanz zu pfpfen.

Hier war schon der erste Versuch erfolgreich. Statt benzol-includierender verwendeten wir styrol-includierende Cellulose, wobei wir dem Inclusionsstoff den Anreger *AIBN* beigaben. Wir erhielten auf diese Weise Gewichtszunahmen bis zu 30%. Allerdings erfolgte auch die Bildung einer größeren Menge von Homopolymerisat. Es galt nun, die Bedingungen ausfindig zu machen, die eine möglichst rationelle Pfpfung gestatteten. Wir mußten Stoffkonzentration, Temperatur und Reaktionsdauer variieren.

Die Polymerisation des ledigen Styrols bei 60° C mit wechselnden Mengen *AIBN* wurde zunächst studiert, um eine Ausgangsbasis für die Pfpfversuche zu gewinnen. Hierauf kamen Versuchsserien mit Abwandlung der Polymerisationsdauer und der Initiator Mengen zur Aufstellung.

Die Polymerisationsversuche mit ledigem Styrol + *AIBN* ergaben ein Homopolymerisat, dessen Durchschnittsmolekulargewicht sich — nach Zähigkeitsmessung der Toluollösung — im Sinne der Formel

$$[\eta] = 4 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,65} \text{ (ml} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

ermitteln ließ.

Die Resultate der Polymerisation von Styrol bei 60° C, verschiedener Reaktionsdauer und wechselnden Mengen von *AIBN* zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Eingesetzte Zellstoffmenge 1 g, eingesetzte Styrolmenge 30 g,  
Temperatur bei allen Versuchen 60° C

Reaktions- dauer, Stdn.	Initia- tor, mg	Pfpopf- ausbeute A, g	Polymeri- sations- umsatz U	Pfpopf- verhältnis, V	Pfpopf- wirkungs- grad, W	Mol.-Gew. d. Homopolymeri- sats $MG \cdot 10^{-3}$
8		0,040	0,079	0,0163	0,0013	
22		0,250	0,195	0,0427	0,0083	
30	12,5	0,412	0,261	0,0528	0,0137	
41		0,511	0,315	0,0524	0,0170	
50		0,552	0,372	0,0491	0,0183	
5		0,051	0,076	0,0223	0,0017	1,20
16,5		0,200	0,216	0,0308	0,0067	1,45
24	25	0,411	0,291	0,0451	0,0137	1,70
30		0,462	0,340	0,0453	0,0154	2,50
45		0,530	0,450	0,0393	0,0177	—
72		0,540	0,557	0,0323	0,0180	3,30
5		0,035	0,093	0,0125	0,0018	0,88
20		0,405	0,381	0,0355	0,0135	1,25
40	50	0,528	0,600	0,0293	0,0176	2,20
48		0,498	0,673	0,0246	0,0166	—
70		0,495	0,820	0,0201	0,0165	—
4		0,072	0,131	0,0184	0,0024	0,66
6		0,112	0,192	0,0193	0,0037	0,66
8	100	0,158	0,229	0,0230	0,0053	0,66
11,5		0,273	0,332	0,0275	0,0091	0,72
18		0,471	0,447	0,0330	0,0157	1,00
21		0,490	0,542	0,0301	0,0163	1,20
3		0,095	0,181	0,0176	0,0032	0,35
5,5	300	0,232	0,308	0,0252	0,0072	0,35
48		0,510	0,892	0,0190	0,0170	1,28

## Präparatives

Initiator und Monomeres sind im Zellstoff inkludiert. Hierzu wurde Zellstoff mit Wasser aufgeschlagen\*. Nach dem Absaugen wird mit Aceton übergossen und das Aceton 10 Min. im Sieden gehalten. Hierauf folgte die mechanische Entfernung des Acetons aus dem Zellstoff durch Ausdrücken. Nach zweimaliger Wiederholung der Operation, zuletzt mit wasserfr. Aceton, wurde der acetonefeuchte Zellstoff mit einer Lösung des Initiators in Benzol (50 ml) getränkt und unter Verschuß bei 4—5° C 24 Stdn. stehen gelassen. Nach Entfernung des Benzols im Vac. wurde Styrol (30 g) zugegeben und das Gemisch auf die gewünschte Temp. gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit konnte der nicht verbrauchte Anteil des Initiators, das überschüssige Styrol und das gebildete Homopolymerisat durch gründliches Ausziehen

\* Mit Wasser aufschlagen, d.h. die trockene oder auch feuchte Zellstoffprobe im Mixer mit Wasser behandeln, bis sich ein gleichmäßiger Brei ergibt.

der Reaktionsmasse mit Benzol entfernt werden. Die Benzolauszüge dienen zur Ermittlung des Polymerisationsumsatzes. Letzte Spuren des Homopolymerisats wurden durch Behandlung des Pfropfproduktes mit Benzol in einer Soxhletapparatur beseitigt. Nach dem Trocknen und Wägen des Pfropfgutes ergab sich die Gewichtszunahme als das absol. Gewicht des aufge-

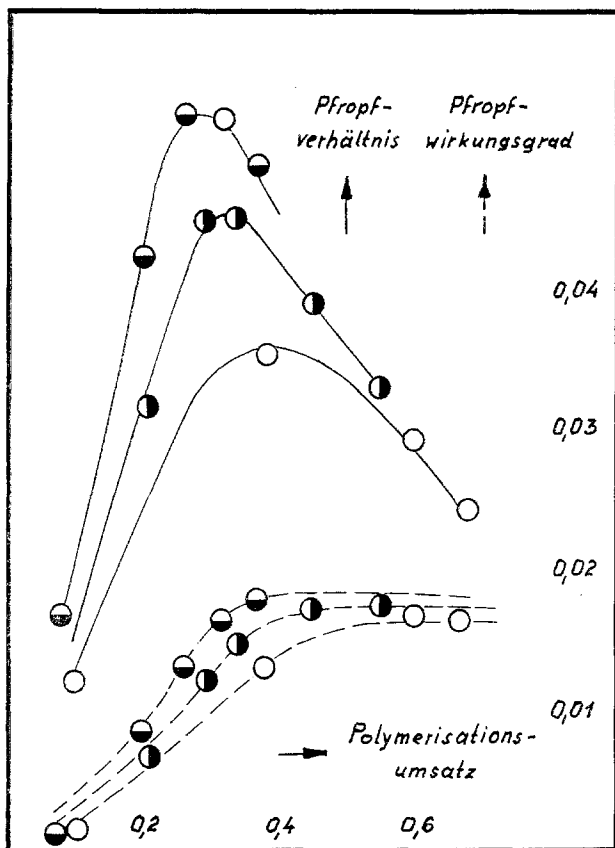


Abb. 1.

pfropften Polymeren, das dann gewöhnlich in Prozenten der verwendeten Zellstoffmenge wiedergegeben wird.

Tab. 1 zeigt deutlich, daß Pfropfausbeute ( $A$ ) und Pfropfwirkungsgrad ( $W$ ) mit der Polymerisationsdauer zunehmen, während das Pfropfverhältnis ein Maximum durchläuft.

Interessant ist die Wechselwirkung zwischen Pfropfausbeute bzw. Polymerisationsumsatz einerseits und Initiatormenge andererseits: geringen Initiatormengen entsprechen höhere Ausbeutemaxima, die allerdings erst nach längerer Polymerisationsdauer erreicht werden. Geringere Initiatormengen lassen die Pfropfausbeuten gegenüber den Polymerisationsumsätzen stärker ansteigen als höhere. Mit anderen Worten: je weniger Initiator, umso günstiger liegt das Verhältnis des aufgepfropften Monomeren gegen aufgepfropftes + homopolymerisiertes Monomere.

Ein Maß für Wirtschaftlichkeit der Reaktion sind das Pffropfverhältnis  $V$  und der Pffropfwirkungsgrad  $W$ . Sie sind in Abb. 1 als Funktion des Polymerisationsumsatzes dargestellt.

Die Werte für das Pffropfverhältnis durchlaufen ein Maximum und liegen am günstigsten bei kleinen Initiator Mengen und Zeiten um etwa 30 Stdn. Eine wirtschaftlich arbeitende Erzeugung müßte die Reaktion vorzeitig abbrechen und das noch vorhandene Monomere, nach Rückgewinnung, wieder dem Prozeß zuführen. Wir können an Hand unserer experimentellen Werte die Aspekte der Aufpffropfung des Styrols auf die Cellulose wahrnehmen.

Zunächst geht aus den eingangs aufgestellten Definitionen hervor, daß Pffropfausbeute und Pffropfwirkungsgrad sich wie eingesetztes Monomere zur eingesetzten Cellulose verhalten:

$$\frac{\text{Pffropfausbeute}}{\text{Pffropfwirkungsgrad}} = \frac{M}{Z}$$

In unserem Falle — 30 g eingesetztes Monomere und 1 g eingesetzte Cellulose — wird  $\frac{M}{Z} = 30$ . Der Pffropfwirkungsgrad läßt sich somit aus der zugehörigen Pffropfausbeute durch Division durch 30 finden:  $W = \frac{A}{30}$ . Als höchste Pffropfausbeute stellt sich in der Tab. 1 der Wert 0,552, d. h. 55,2% der eingesetzten Cellulose, dar. Der zugehörige Pffropfwirkungsgrad ist 0,0183, d. h. vom *eingesetzten* Monomeren wurden nur 1,83% zur Pffropfung verbraucht, die übrigen 98,17% sind Homopolymeres + nicht verbrauchtes Monomeres. Die wichtigste Bewertung der Umsetzung im Sinne der Pffropfung gelingt durch die Errechnung des Pffropfverhältnisses,  $V = \frac{\text{Pffropfwirkungsgrad}}{\text{Polymerisationsumsatz}}$ , in unserem Falle = 0,0491, d. h. nur 4,91% des verbrauchten Monomeren ist aufgepffropft.

Man kann nun für eine bestimmte Menge der Cellulose und des Monomeren, Polymerisationsdauer, Temperatur und Initiator Menge variieren und durch Ermittlung des Pffropfwirkungsgrades, mehr noch des Pffropfverhältnisses, Einblick in die Wirtschaftlichkeit der Reaktion gewinnen.

Den Einfluß des Initiators zeigen folgende Gegenüberstellungen:

Menge <i>AIBN</i>	Polymerisationsdauer (in Stdn.) zur Erreichung des Maximums von $V$ bzw. $W$ , also $St_v$ bzw. $St_w$ :	
mg	$St_v$	$St_w$
12,5	35	50
25	28	40
50	22	31

Menge <i>AIBN</i>	Polymerisationsumsatz zur Erreichung des Maximums von $V$ bzw. $W$ , also $U_v$ bzw. $U_w$ :	
mg	$U_v$	$U_w$
12,5	0,28	0,37
25	0,34	0,45
50	0,39	0,51



Wirtschaftlich wird somit die Reaktion geführt, wenn sie beim Maximum des Pfropfverhältnisses unterbrochen wird. Denn neben der besseren Ausbeute am erwünschten Produkt ist auch eine leichtere Aufarbeitung der Reaktionsmasse gegeben: die Menge des entstandenen Homopolymerisats ist geringer und seine Löslichkeit größer, da die gegen Reaktionschluß bevorzugt entstehenden längeren und daher schwerer löslichen Ketten noch nicht in dem Maße zur Geltung kommen. Mit wachsender Initiatorkonzentration wächst die Pfropfausbeute bis zu einem Maximum: hier entspricht der Polymerisationsumsatz dem Maximum des Pfropfwirkungsgrades. Weitere Steigerung der Initiatormenge läßt das Maximum der Pfropfausbeute früher erreichen, und die kürzere „wirksame“ Polymerisationsdauer, d. h. die Zeitspanne, da Pfropfung stattfinden kann, führt zu geringen Pfropfausbeuten. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn wir den Polymerisationsumsatz festhalten und die Pfropfausbeute gegen die Initiatorkonzentration variieren. Es zeigt sich, daß bei einem bestimmten Polymerisationsumsatz kleine Initiatorkonzentrationen höheren Pfropfausbeuten entsprechen, ein Umstand, der besonders deutlich bei niedrigen Umsätzen (40%, 30%, 20%) in Erscheinung tritt.

Bei gegebener Menge Zellstoff und Monomeren sowie konstanter Temperatur wird wachsende bzw. fallende Initiatorkonzentration die Kenngrößen der Pfropfreaktion im folgenden Sinne ändern:

Charakteristiken	Für Initiatorkonzentration	
	wachsend	fallend
Molekulargewicht des Homopolymerisats	kleiner	größer
Polymerisationsumsatz	größer	kleiner
Pfropfausbeute	etwas kleiner	etwas größer
Pfropfwirkungsgrad	etwas kleiner	etwas größer
Pfropfverhältnis	wesentlich kleiner	wesentlich größer

#### Pfropfung des Zellstoffes mit Styrol bei verschiedenen Temperaturen

Bis zu diesem Punkt wurden die Pfropfreaktionen bei 60° C durchgeführt. Weitere Experimente sollen den Einfluß der Temperatur klären. Die untere Temperaturgrenze ist durch den Zerfallsbeginn des Initiators gegeben: etwa 40° C. Von da ab wird steigende Temperatur durch Beschleunigung des Indikatorzerfalls auch die Pfropfreaktion begünstigen. Bei 40° C ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit noch allzu gering, um in annehmbarer Zeit zu vernünftigen Ergebnissen zu führen. Auch wird sich ein hochmolekulares Homopolymerisat bilden, das wegen seiner besonderen Schwerlöslichkeit die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erschwert. Wir begannen daher unsere Temperaturserie mit 50° C.

Eine obere Grenze ist durch den Umstand gegeben, daß bei höheren Temperaturen der Initiator allzu rasch zerfällt, wodurch die Reaktion stürmisch verläuft und die entbundene Wärme nicht richtig abgeführt werden kann: Wärmestauungen verursachen dann „wilde Reaktionen“. Es können sich auch mehr oder weniger große Schädigungen des Zellstoffs ergeben. Wir führten daher unsere Versuche bei 50°, 60° und 70° C durch (Tab. 2). Die Menge des Initiators blieb konstant und betrug 0,167 Gew. % des eingesetzten Styrols.

Tabelle 2

Zellstoff 1 g, eingesetztes Styrol 30 g, Initiator 50 mg;  
Styrol und Initiator includiert

Dauer, Stdn.	Umsatz, <i>U</i>	Ausb., <i>A</i>	Pfpfropf- verhältnis, $\frac{V}{W}$	Pfpfropf- wirkungs- grad $\frac{V}{W}$	Mol.-Gew. d. Homo- polymerisats $M \cdot 10^{-3}$	Polyme- risations- temp., °C
20	0,164	0,078	0,016	0,003	1,00	
42	0,218	0,133	0,020	0,004	1,14	
70	0,340	0,342	0,034	0,011	1,60	50
110	0,518	0,519	0,033	0,017	2,35	
168	0,789	0,521	0,024	0,017	—	
5	0,093	0,035	0,012	0,002	0,88	
20	0,381	0,405	0,035	0,013	1,25	
40	0,600	0,528	0,029	0,017	2,20	60
48	0,673	0,498	0,025	0,017	—	
70	0,820	0,495	0,020	0,016	—	
4	0,165	0,100	0,020	0,003	0,30	
10	0,400	0,425	0,035	0,014	0,67	70
28	0,740	0,513	0,023	0,017	1,75	

Die aufgezeigten Zahlen lassen den Temperatureinfluß deutlich erkennen: bei 70° C ergeben sich schon nach 10 Stdn. 40% Polymerisationsumsatz und 42,5% Pfpfropfausbeute, während bei 50° C zur Erreichung desselben Zieles eine Reaktionsdauer von 85 Stdn. erforderlich ist. Das Pfpfropfausbeutemaximum liegt bei den drei Versuchsreihen gleich hoch, ist also temperaturunabhängig. Trägt man die Pfpfropfausbeute gegen den Polymerisationsumsatz auf, dann erhält man für die Reihen bei 50°, 60° bzw. 70° C eine einzige Kurve, woraus man schließen darf, daß die Pfpfropfausbeute auch von der Polymerisationsdauer unabhängig ist: sie ist eine Funktion des Polymerisationsumsatzes.

Die Durchschnittsmolekulargewichte der Homopolymerisate verhalten sich bei Polymerisationsumsatz von 40% und Temperaturen von 50°, 60° bzw. 70° etwa wie 3:2:1. Nehmen wir an, daß die Molekulargewichte der aufgepfropften Seitenketten in gleichen Verhältnis stehen (ihre Absolutwerte sind bekanntlich größer), so müßten sich die Anzahlen der aufgepfropften Ketten bei gleicher Pfpfropfausbeute wie 1:2:3 verhalten. Dies würde bedeuten, daß die Anzahl der Seitenketten mit der Temperatur wächst, was an sich verständlich wäre.

Die Kurven Pfropfverhältnis gegen Polymerisationsdauer zeigen für die Temperaturen 50°, 60° und 70° C das gleiche Maximum, wobei allerdings die Zeit zur Erreichung desselben im Sinne der oberen Temperaturreihe sehr verschieden ist: 85, 20 bzw. 10 Stdn. Das Maximum wird somit bei 70° C in etwa

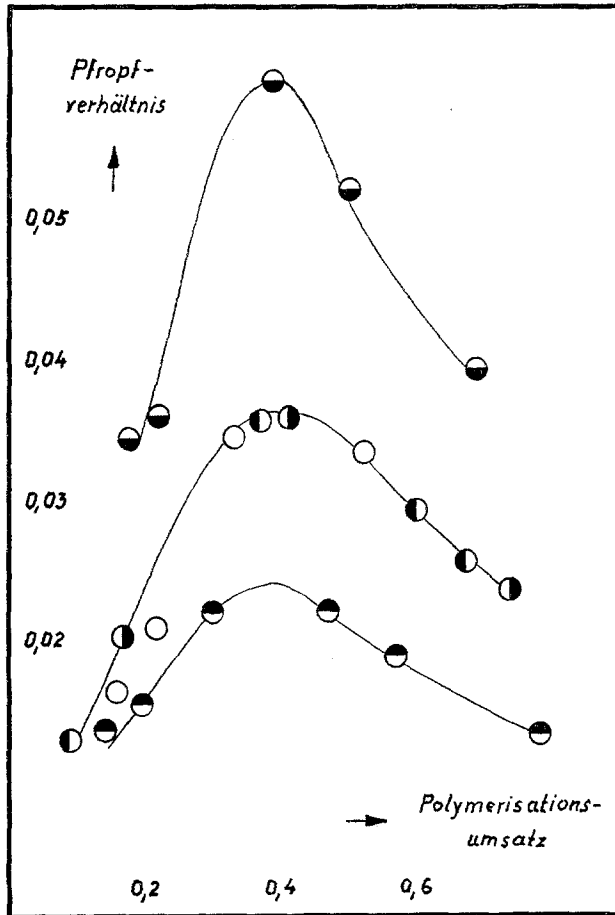


Abb. 2.

einem Achtel der Zeit erreicht, die bei 50° C aufgewendet werden muß. Die drei Isothermen des Pfropfverhältnisses gegen den Polymerisationsumsatz ergeben *einen* Kurvenzug, was wieder bedeutet, daß das Verhältnis der beiden Konkurrenzreaktionen — Pfropfung und Homopolymerisation — bei jedem Polymerisationsumsatz unabhängig von der Temperatur ist (Abb. 2).

Die Polymerisationstemperatur beeinflußt somit die Polymerisationsdauer und das Molekulargewicht des Homopolymerisats, nicht aber die Pfropfausbeute, noch den Pfropfwirkungsgrad, noch auch das Pfropfverhältnis.

Pfropfung des Zellstoffes mit Styrol bei Änderung des  
Verhältnisses Zellstoff:Styrol

Drei Versuchsreihen mit konstantem Verhältnis des Initiators zum Monomeren (0,167% *AIBN*), konstanter Polymerisationstemperatur (60° C), konstanter Zellstoffmenge (1 g) und wechselnden Monomerenmengen wurden aufgestellt. Innerhalb der drei Versuchsreihen variierten wir die Polymerisationsdauer.

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse der Versuche in bezug auf den Polymerisationsumsatz und die Pfropfausbeute.

Tabelle 3

Dauer, Stdn.	Umsatz	Ausb.	Pfropfver- hältnis	Pfropf- wirkungsgr.	Verhältnis Styrol: Zellst.
8	0,179	0,094	0,034	0,006	
10	0,245	0,128	0,035	0,008	
20	0,380	0,340	0,060	0,023	15
31	0,500	0,390	0,052	0,026	
46	0,686	0,400	0,039	0,027	
5	0,093	0,035	0,012	0,002	
20	0,381	0,405	0,035	0,013	
40	0,600	0,528	0,029	0,017	30
48	0,673	0,498	0,025	0,017	
70	0,820	0,495	0,020	0,016	
4	0,134	0,111	0,014	0,002	
7	0,194	0,174	0,015	0,003	
14	0,302	0,395	0,022	0,007	60
27	0,465	0,610	0,022	0,010	
36	0,560	0,630	0,019	0,010	
65	0,780	0,620	0,013	0,010	

Wie zu erwarten, erreicht der Polymerisationsumsatz nach etwa 70 Stdn. bei jeder Versuchsreihe etwa die gleiche Höhe. Die Pfropfausbeute wächst mit dem Verhältnis Styrol/Zellstoff, jedoch keineswegs linear; die Ausbeutemaxima, die den Verhältnissen Styrol/Zellstoff von 15, 30 und 60 entsprechen, sind 0,39, 0,52 und 0,61. Das Pfropfverhältnis nimmt natürlich ab. Das Vergrößern des Styroleinsatzes ist somit keine wirtschaftliche Operation. Auch die Pfropfausbeute läßt sich — etwa durch Einsatz immer größerer Mengen des Monomeren — nicht beliebig steigern: die Funktion führt zu einem Sättigungswert.

Eine Übersicht über die Veränderungen der Reaktionscharakteristiken gegenüber dem wachsenden bzw. fallenden Quotienten Styrol/Zellstoff ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Styrol/Zellstoff	wachsend	fallend
Polymerisationsdauer	unverändert	unverändert
Molgew. des Homopolymerisats	unverändert	unverändert
Polymerisationsumsatz	unverändert	unverändert
Pfropfausbeute	steigend mit Endwert	fallend
Pfropfwirkungsgrad	fallend	steigend
Pfropfverhältnis	fallend	steigend mit Endwert

In analoger Weise wurde der Initiator *AIBN* zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten der Cellulose mit anderen Monomeren, wie Acrylnitril und Methylacrylat eingesetzt. Auch hier kam das Inclusionsverfahren zur Anwendung. Erwähnt sei, daß die Reaktion langsam anlaufen muß (geringe Einsätze von *AIBN*), da z. B. Acrylnitril sich gegebenenfalls explosionsartig polymerisiert. Tab. 4 und Tab. 5 zeigen die Resultate für Acrylnitril und Methylacrylat.

Tabelle 4  
3 g Zellstoff + 20 g *AN* + wechselnde Mengen *AIBN*

Menge <i>AIBN</i>	Pfropfausb.	Pfropfwirkungsgrad
40 mg (0,2%)	0,144	0,0212
100 mg (0,5%)	0,178	0,0263
200 mg (1,0%)	0,069	0,0102

Das Homopolymerisat konnte durch Extraktion mit Dimethylformamid entfernt werden.

Tabelle 5  
3 g Zellstoff + 25 g *MA* + wechselnde Mengen *AIBN*

Menge <i>AIBN</i>	Pfropfausb.	Pfropfwirkungsgrad
4 mg (0,016%)	0,803	0,036
80 mg (0,32%)	0,339	0,040
300 mg (1,2%)	0,228	0,027

Die Reaktionsmasse wurde mit Benzol erschöpfend extrahiert.

Die Ansätze mit *AN* wie jene mit *MA* liefern bei bestimmten *AIBN*-Konzentrationen ein Maximum der Pfropfausbeuten.

#### Initiierung mit anderen Initiatorsystemen

Bislang gelangte nur das Azo-bis-isobutyronitril zur Anwendung. Bei den folgend aufgeführten Versuchen wurden Ammonpersulfat (*AP*) allein

oder in Verbindung mit Reduktionsmitteln als Reaktionsstarter eingesetzt.

Das *AP* kann ähnlich wie das *AIBN* zu Wirkung gelangen: beim Erwärmen über 60° tritt Spaltung ein. Andererseits dürfte es als Oxydationsmittel mit der Cellulose reagieren und radikalartige Gruppen am Rückgratmolekül erzeugen. Diesfalls wird die Pfropfung nicht bloß durch Kettenübertragung zustande kommen, vielmehr auch an den durch den oxydativen Eingriff entstandenen reaktiven Stellen der Cellulose einsetzen. Die Wasserlöslichkeit des *AP* gestattet seine Anwendung in wäßrigen Systemen, wobei volle Löslichkeit der Monomeren gar nicht notwendig ist.

So wird *AP* als sehr geeigneter Initiator für die Polymerisation von Acrylnitril, das bei Raumtemperatur nur zu etwa 7% in Wasser löslich ist, verwendet. Orientierende Versuche ergaben zunächst, daß die Reaktion erst bei etwa 60° anläuft. Dabei wurde der mit einer wäßrigen Lösung von *AP* imprägnierte Zellstoff mit *AN* behandelt, bis das Wasser zum größten Teil durch *AN* verdrängt worden ist. Hierauf wurde das derart vorbehandelte Gut in Wasser von 60° durch 72 Stdn. belassen. Es ergab sich eine Gewichtszunahme von 12%. Ein analoger Versuch bei 40° C verlief ergebnislos. Weit bessere Resultate konnten durch Inclusion des *AN* und des *AP* im Zellstoff und Durchführung der Reaktion in mit *AN* gesättigtem Wasser von 60° C erzielt werden: nach einer Reaktionsdauer von 40 Stdn. fand sich eine Gewichtszunahme von 32% (= 0,64 g). Die Wirtschaftlichkeit einer solchen Arbeitsweise ist, wegen des in großen Mengen anfallenden Homopolymerisats (15 g), äußerst gering.

Etwas anders gestalten sich die Pfropfversuche mit *AP* als Initiator bei Zuhilfenahme eines Reduktionsmittels. Dazu wird Zellstoff mit includiertem *AN* und *AP* in eine schwach saure wäßrige Lösung eines Reduktionsmittels getaucht. Lösungen von Ferrosalz oder Ascorbinsäure, deren Temp. 40°, 50° oder auch nur 20° C betrug, wurden hiefür eingesetzt. Die Reaktionen liefen durch 20 bis 50 Stdn. Ein Einsatz von 2 g Cellulose und 15 g *AN* lieferte bei 20° C 8,8 g Gesamtpolymerisat, wovon 1,5 g als aufgepfropft angesehen werden mußten: die Gewichtszunahme der Cellulose stellte sich hiemit auf 81,5%.

Ein zweiter Versuch (50° C, 24 Stdn. Reaktionsdauer) ergab eine Pfropfausbeute von 87,3%. Das Pfropfverhältnis liegt allerdings sehr ungünstig, außerdem ist die Reproduzierbarkeit der Versuche schlecht.

Von Bedeutung scheint es zu sein, daß das *AP* in die inneren Bereiche der Cellulose eindringen kann, was durch längeres Verweilen der Ammonsulfatlösung mit dem Zellstoff (z. B. eine Woche im Eisschrank) ermöglicht wird.

#### Schlußwort

Die Pfropf-copolymerisation der Cellulose mit einigen polymerisierbaren Monomeren (Styrol, Acrylnitril und Methylacrylat) im Wege der Kettenübertragung bei Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril oder Ammonpersulfat als Reaktionsstarter wurde unter Beachtung der Pfropf-

charakteristiken, wie Pfropfausbeute, Polymerisationsumsatz, Pfropfwirkungsgrad und Pfropfverhältnis, untersucht.

Das Pfropfverhältnis, das als ein Maß für die Wirtschaftlichkeit der Reaktionen angesehen werden muß, war fast durchwegs sehr niedrig. In einigen Fällen konnte nachgewiesen werden, daß es während der Reaktionsdauer ein Maximum erreicht, daher ein weiteres Fortführen der Reaktion lediglich einen unnützen Verbrauch des wertvollen Monomeren bedeutet. Reaktionsunterbrechung, Rückgewinnung der nichtpolymerisierten Monomeren und seine Rückführung in den Produktionsprozeß wäre diesfalls angezeigt.

Der Scott-Paper-Company, Overseas-Division, Zürich, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.