

Elektrochemisch initiierte Pfropfung von Vinylmonomeren auf Viskosefasern

Von

Tadeusz Skwarski und Teresa Mikołajczyk

Institut für Technologie der synthetischen Fasern, Politechnikum Łódź,
Polen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1976)

Electrochemically Initiated Grafting of Vinyl Monomers onto Viscose Fibres

A study was made of the feasibility of electrochemical initiation of grafting vinyl monomers onto viscose fibres, the influence of basic parameters of the process on the number and molecular weight of grafted chains, and of the mechanism of the grafting process.

It was found that an increase in current density led to an increase in the amount of grafted poly-(methylmethacrylate) up to a maximum value, accompanied by a decrease in the molecular weight of the side-chains. Still higher current densities resulted in a decrease in the degree of grafting without change of the molecular weight.

The molecular weight of growing homopolymer was a tenth of that of grafted chains. Studies of the effect of inhibitors and temperature showed the grafting to be a radical process.

Studies of the glass temperature enabled the course of the grafting to be defined on the molecular level.

1. Einleitung

Bei der neueren Entwicklung der Chemiefaserstoffe kommt der chemischen Modifizierung eine steigende Bedeutung zu; dabei nehmen aber Pfropfreaktionen noch eine untergeordnete Stellung ein.

Mit den sinkenden Kosten der Monomeren rückt jedoch diese Art der Modifizierung erneut in den Blickpunkt.

Welche Eigenschaftsveränderungen sind auf diese Art und Weise bei Viskosefasern möglich?

Erhöhung der Hydrophobie (bei Anwendung von Styrol).

Erhöhung der Verrottungsbeständigkeit.

Verbesserung der Ionenaustauscheigenschaften.

Verringerung der Schrumpfung im nassen Zustand.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die guten mechanisch-technologischen Eigenschaften der Ausgangsfasern erhalten bleiben.

Die Auswahl des Verfahrens hat sich deshalb diesen Aspekten unterzuordnen. Neben der qualitativen Zielstellung muß die Initiierungsmethode so gewählt sein, daß der Ppropfgrad und die Kettenlänge gesteuert werden kann. Diese Voraussetzungen erfüllt die elektrochemische Initiierungsmethode.

Die Arbeiten über die elektrochemische Startreaktion von Polymerisationsprozessen, vor allem von *Breitenbach*^{1, 2} sowie von *Wilson*, *Funt*, *Williams*, *Cwietkow* und vielen anderen³ und nicht zuletzt die Veröffentlichungen von *Epstein* und *Ber Nun*⁴ über die elektrochemisch angeregte Propfung des Methylmethacrylats auf Viskosefolien, haben uns zu Untersuchungen über elektrochemische Initiierung von Ppropfungsreaktionen der Vinylmonomeren, Methylmethacrylat, Methacrylat, Vinylacetat, Acrylamid und Acrylnitril auf Viskosefasern geführt, wobei hauptsächlich mit Methylmethacrylat gearbeitet wurde.

Zweck unserer Untersuchungen waren einerseits die Bestimmung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten der elektrochemischen Anregung des Ppropfungsprozesses, andererseits die Untersuchung des Einflusses der Ppropfung einzelner Vinylmonomere auf die Eigenschaften der gepropften Viskosefasern.

Experimenteller Teil

Methodik

Die Ppropfung wurde in einer Elektrolysezelle durchgeführt, deren Kathodenraum von dem Anodenraum durch ein Glassinter-Diaphragma getrennt war. Als Anode diente eine Platinplatte mit 2 cm² Oberfläche, als Kathode eine Bleiplatte mit 5 cm² Oberfläche. Die entwässerte Faserprobe wurde um den Rührer geschlungen. Eine Akkumulatorenatterie bildete die Stromquelle, die Stromstärke wurde über einen Widerstand geregelt. Die Zelle stand in einem Thermostaten, die Temperatur wurde auf 0,05 °C konstant gehalten. Als Elektrolyt verwendeten wir 0,5N-H₂SO₄. Nach der Ppropfung extrahierte man die Fasern im Soxhlet mit dem entsprechenden Lösungsmittel zur Bestimmung des Homopolymerisats und trocknete anschließend im Vak. bei 70 °C. Der Ppropfgrad wurde aus der Gewichtszunahme der Fasern berechnet.

Aus der Literatur ersieht man, daß eine Vielzahl von Faktoren das Resultat des Prozesses beeinflussen.

In Übereinstimmung mit den Messungen zur Polymerisation von *Breitenbach*¹ verringert sich mit der Rührgeschwindigkeit der Ppropfgrad. Eine größere Schwefelsäurekonzentration beeinflußt den Ppropfgrad positiv, vermindert aber die Reißfestigkeit der Fasern.

Starken Einfluß auf den Verlauf hat weiterhin das Kathodenmaterial. Wie Tab. 1 zeigt, steigt der Pfpfungsgrad direkt proportional zur Wasserstoffüberspannung an. Praktische Erwägungen waren für uns der Anlaß zur Anwendung der Bleikathode.

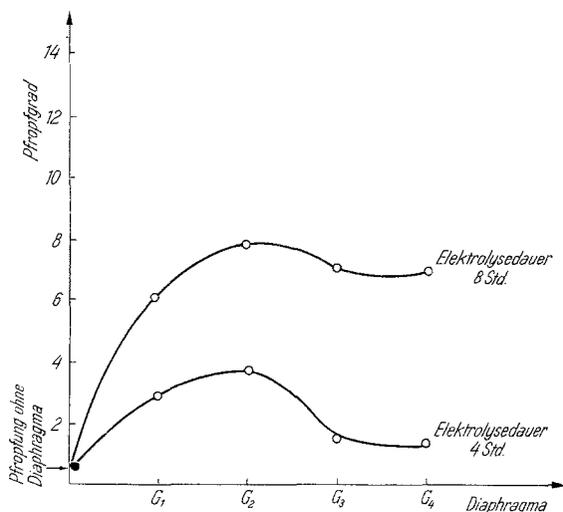


Abb. 1. Einfluß der Porenweite des Diaphragmas auf den Pfpfungsgrad

Tabelle 1. Einfluß des Kathodenmaterials auf die Initiierung der Pfpfungs

Kathodenmaterial	Stromdichte, mA/cm ²	Wasserstoffüberspannung des Kathodenmaterials	Pfpfungsgrad, %	Gewicht des gebildeten Homopolymerisats, g
Pt	11,4	0,07	—	—
Fe	11,4	0,08	—	—
Cu	11,4	0,23	—	—
Sn	11,4	0,53	1,9	—
Pb	16,0	1,09	15,8	1,635
H _g	16,0	1,15	21,4	1,561

Die experimentell geeignetste Größe wurde aus den Einflüssen des Elektrolytvolumens zur Kathodenoberfläche abgeleitet. Mit steigendem Verhältnis Elektrolytvolumen : Kathodenoberfläche sinkt der Pfpfungsgrad ab, so daß ein konstantes Verhältnis von 20 als angemessen erschien.

Merkliche Einflüsse auf das Ergebnis übt auch die Porenweite des Diaphragmas aus. Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß das Sinterfilter Diaphragma G 2 der Fa. Schott und Gen., Jena, den höchsten Wert ergibt.

Bei größerer Porenweite tritt eine weitgehende Vermischung der Monomeren enthaltenden Kathodenraumflüssigkeit mit der im Anodenraum befindlichen reinen Elektrolytlösung ein; zu geringe Porenweiten erhöhen erheblich den Ohmschen Widerstand.

Einfluß der Verfahrensparameter auf den Propfungsverlauf

Im Gegensatz zu den übrigen erwähnten Monomeren ist die Initiierung des Acrylnitrils auf diesem Wege nicht möglich, sondern

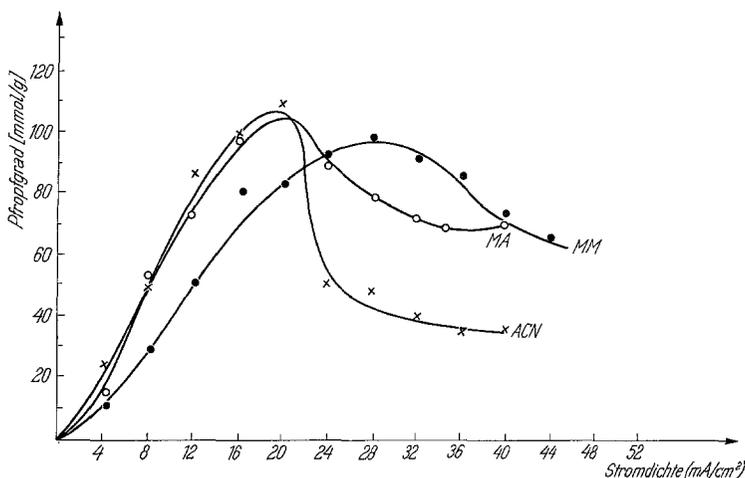


Abb. 2. Abhängigkeit des Ppropfgrades von der Stromdichte

erst nach Aktivierung mittels 0,001M-Kaliumpersulfat-Lösung. Dieses Reagens löst aber ohne Stromfluß weder eine Ppropfung noch eine Homopolymerisation aus.

In allen anderen Fällen bestehen direkte Abhängigkeiten des Ppropfgrades von der Stromdichte (Abb. 2). Die Ppropfgeschwindigkeit in mMol/h ist bei *Acn*, *MA*, *MM* linear von der Stromdichte proportional.

Im Bereich maximaler Stromdichte tritt die Ppropfungszeit als weitere Variable hinzu. Über einen Zeitraum von 10 Stdn. ergeben sich charakteristische Kurven, deren S-förmige Gestalt auf das Vorhandensein einer Inhibierungsperiode zu Beginn des Prozesses schließen läßt (Abb. 3).

Einmal angeregt, schreitet die Ppropfung weiter fort, selbst wenn der Stromfluß unterbrochen wird. Abb. 4 demonstriert den Reaktionsverlauf nach zweistündiger Initiierung. In Abhängigkeit von der Zeit erfolgte eine stetige Zunahme des Ppropfgrades.

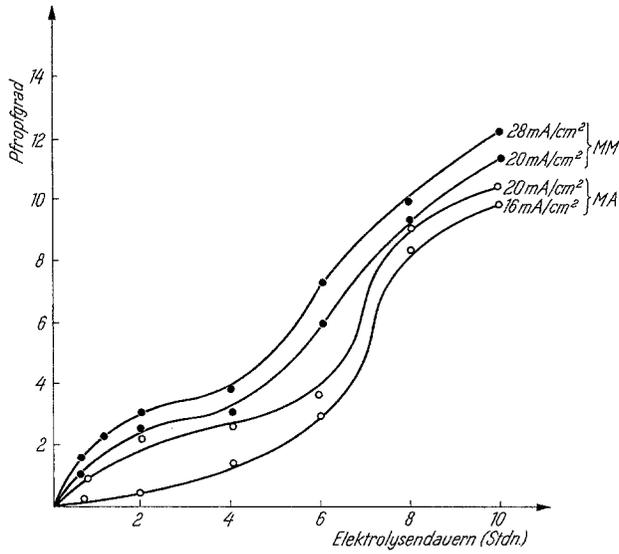


Abb. 3. Einfluß der Elektrolysedauer auf den Pfropfgrad

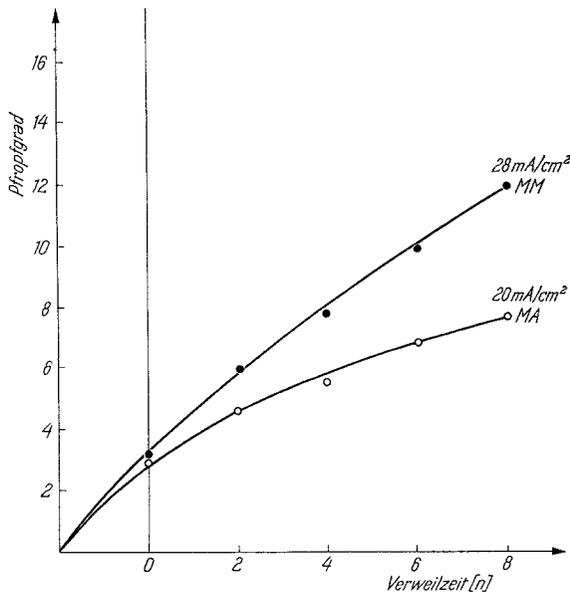


Abb. 4. Abhängigkeit des Pfropfgrades von der Verweilzeit in der Zelle nach Stromunterbrechung

Charakterisierung der Propfergebnisse

Die eingangs erwähnten verbesserten Eigenschaften der Viskosefasern sind nicht nur eine Funktion des Propfgrads, sondern weisen auch eine Abhängigkeit von der Kettenlänge auf. Zur Bestimmung derselben muß die Rückgratkette unter schonenden Bedingungen hydrolysiert werden, ohne daß die gepfropfte Kette Veränderungen

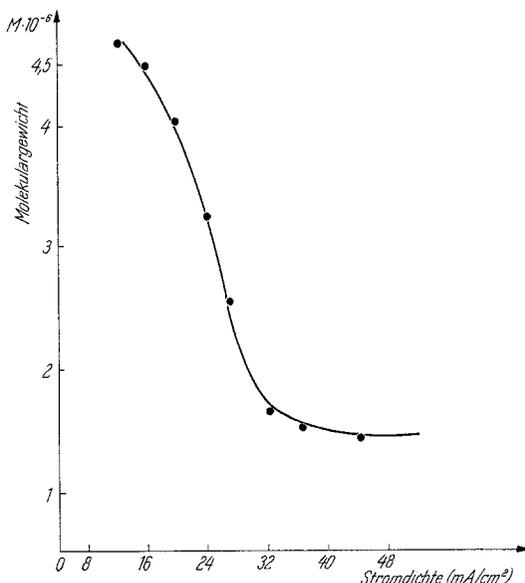


Abb. 5. Einfluß der Stromdichte auf das Molekulargewicht der Seitenketten

erfährt. Für die mit Methyl-methacrylat gepfropfte Viskose ist dies (nach quellender Vorbehandlung durch 18proz. NaOH) mit 72proz. H₂SO₄ ohne weiteres möglich. Der Rückstand der filtrierten Lösung ist in Aceton löslich und somit einer viskosimetrischen Charakterisierung zugänglich.

Trägt man das so ermittelte Molekulargewicht der aufgepfropften Methylmethacrylat-Seitenketten über der Stromdichte auf, so tritt ein erheblicher Abfall bis zum Bereich von 30 mA/cm² in Erscheinung (Abb. 5).

Eine weitere Erhöhung der Stromdichte bewirkt keine nennenswerten Abweichungen.

Ein Vergleich der Kurven Abb. 2 und 5 zeigt, daß das Maximum des Ppropfgrades vorwiegend die Ausbildung kurzer Seitenketten zur Folge hat.

Im Gegensatz zu den Seitenketten ist das Molekulargewicht des gebildeten Homopolymerisats 10mal kleiner und im wesentlichen unabhängig von der Stromdichte.

Der Einfluß der Pfpfdauer auf das Molekulargewicht zeigt sowohl bei kontinuierlichem Stromfluß als auch nach Unterbrechung desselben leicht steigende Tendenz.

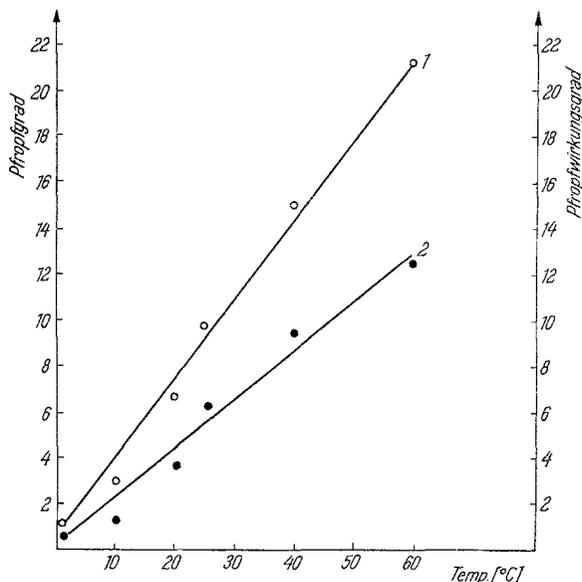


Abb. 6. Pfpfgrad und Pfpfwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur. Gerade 1-Pfpfgrad. Gerade 2-Pfpfwirkungsgrad

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Da die Pfpfung der Vinylmonomeren ausschließlich im Kathodenraum stattfindet, ist anzunehmen, daß die grundsätzlichen Reaktionsabläufe mit den Kathodenprozessen in Verbindung stehen. Man könnte vermuten, daß sie radikalischen Charakter haben. Für diese Annahme spricht die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der Ketten von der Temperatur. Der Pfpfgrad vergrößert sich mit steigender Temperatur, übt dagegen keinen Einfluß auf das Molekulargewicht aus (Abb. 6). Die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der Ketten von der Temperatur zeigt linearen Charakter.

Geringe Zusätze von Hydrochinon inhibieren den Vorgang, der schon bei einem Gehalt von 0,005 mol/l in der Elektrolytlösung vollständig zum Stillstand kommt (Abb. 7).

Physikalisch-chemische Charakterisierung der gepfropften Viskosefasern

Für die Charakterisierung des allgemeinen Verhaltens der gepfropften Viskosefasern ist die Kenntnis des Reaktionsortes von Wichtigkeit.

Nach Untersuchungen von Rogovin⁵ kann die Pfropfung auf dem molekularen oder dem übermolekularen Niveau stattfinden. Eine Differenzierung beider Vorgänge ermöglicht die Bestimmung des

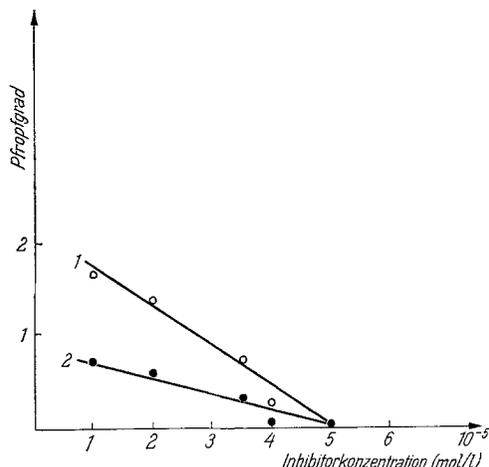


Abb. 7. Pfropfgrad und Pfropfwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration. Gerade 1-Pfropfgrad. Gerade 2-Pfropfwirkungsgrad

„Glasumwandlungspunktes“. Im Falle einer Reaktion auf molekularem Niveau fällt der Umwandlungspunkt linear mit dem Pfropfgrad ab. Im anderen Falle tritt nur im Bereich geringer Pfropfgrade ein Abfall auf, um dann einen konstanten Wert anzunehmen. Die Abhängigkeit des Glasumwandlungspunktes vom Pfropfgrad bei Anwendung von Methyl-methacrylat beweist einen linearen Charakter. Nach diesem Befund findet die Reaktion auf molekularem Niveau statt.

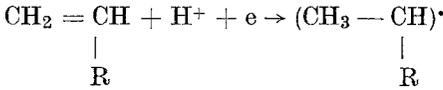
Reaktionsmechanismus der Pfropfung

Die Festlegung des Charakters des Pfropfvorgangs ermöglicht schließlich, die einzelnen Stufen des Prozesses schematisch darzustellen.

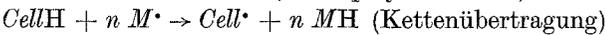
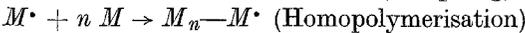
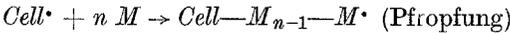
Bei der elektrochemischen Anregung radikalischer Polymerisationsreaktionen von Methylmethacrylat an der Kathode wird ein Kettenstart durch Wasserstoffatome postuliert¹.

Es wäre denkbar, daß ein Teil der Radikale an der Cellulose entaktiviert wird und dieser Radikalträger nunmehr die Pfropfung initiiert.

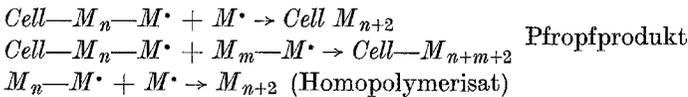
1. Initiierung.



2. Wachstum.



3. Abbruch.



Auch unter diesen Bedingungen bleiben Konkurrenzreaktionen nicht aus. Welcher der beiden Vorgänge den Vorzug erhält, hängt letztlich von den gewählten Bedingungen ab. Es erhöht sich der Pfropfgrad nach Unterbrechung des Stromflusses wesentlich schneller als die Ausbeute an Homopolymerisat.

Ausgehend von diesem Schema kann man versuchen, einige Analogieschlüsse zu üblichen radikalischen Startreaktionen zu ziehen, unter der Voraussetzung, daß die Stromdichte mit der Initiatorkonzentration vergleichbar ist.

Mit der Stromdichte steigt die Zahl der Radikale. Auf der Cellulose entstehen mehrere aktive Zentren, und die Pfropfausbeute wird größer, das Molekulargewicht der Ketten wird jedoch kleiner.

Nach Überschreiten einer optimalen Stromdichte steigt die Wasserstoffradikalrekombination rasch an. Die Pfropfausbeute wird geringer, und das Molekulargewicht der Ketten zeigt keine Veränderung.

Wie bereits erwähnt, weist das gebildete Homopolymerisat ein 10mal kleineres Molekulargewicht auf als die gepfropften Polymeren. Diese Unterschiede liegen in Abbruchschwierigkeiten der auf dem Cellulosemolekül festverankerten Ketten begründet.

Differenzierte Abbruchsreaktionen sind auch als Ursache für die unterschiedlichen Molekulargewichte als Funktion der Zeit bei laufendem und unterbrochenem Stromfluß anzusehen. Nimmt man an, daß der Abbruch auch über eine Disproportionierung erfolgt, so kann die

empfindlich reagierende ungesättigte Endgruppe rasch zu einem Wachstum angeregt werden. Andererseits verringert sich die Radikal- und Makroradikalkonzentration und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs bzw. steigt die Möglichkeit des Wachstums.

Die Zunahme des Molekulargewichtes des Homopolymerisates, auch bei unterbrochenem Stromfluß, findet ihre Analogie in den Beobachtungen von *Norrish* und *Smith*⁶. Sie stellten fest, daß nach Überschreitung einer kritischen Kettenlänge die Konstante der Kettenabbruchgeschwindigkeit bei Methyl-methacrylat sich verringert.

Zusammenfassung

Im Vergleich zu anderen Methoden bietet die elektrochemische Initiierung bessere Möglichkeiten zur praktischen Verwendung.

Sie gestattet eine direkte Einflußnahme auf den Prozeßverlauf und die Zusammensetzung der Pflropfpolymere. Unter den Bedingungen des Ausschusses der Homopolymerisation ist die Pflropfung entsprechend den geforderten Eigenschaften der Fasern als ausreichend zu betrachten. Der Start der Pflropfreaktion erfolgt unter Bildung von Wasserstoffradikalen, so daß sich direkte Abhängigkeiten von Stromdichte und der Zeitdauer ergeben. Auch bei unterbrochenem Stromfluß schreitet der Prozeß weiter fort.

Das Maximum des Pflropfgrades hat vorwiegend die Ausbildung kurzer Seitenketten zur Folge.

Im Gegensatz zu den Seitenketten weist das durch Nebenreaktionen gebildete Homopolymere ein 10fach kleineres Molekulargewicht auf.

Der Gesamtverlauf der Reaktion zeigt radikalischen Charakter. Dafür sprechen der Einfluß der Temperatur und von Inhibitoren.

Über die Bestimmung des „Glasumwandlungspunktes“ konnte die Pflropfung als eine Reaktion auf molekularem Niveau determiniert werden.

Analogieschlüsse zum Verhalten radikalisch-chemisch gestarteter Polymerisationsreaktionen erlauben, den Einfluß der Abbruchsreaktionen auf das gebildete Molekulargewicht zu erklären.

Literatur

- ¹ *J. W. Breitenbach, O. F. Olaj* und *F. Sommer*, *Advances in Polymer Science*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- ² *J. W. Breitenbach* und *H. Gebler*, *Mh. Chem.* **91**, 202 (1960); *J. W. Breitenbach* und *Ch. Srna*, *Makromol. Chem.* **42**, 171 (1960).
- ³ *E. Dinen, T. C. Schwan* und *L. C. Wilson*, *Trans. Elektrochem. Soc.* **96**, 226 (1949); *G. Parravano*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 628 (1951); *I. M. Kolthoff* und *L. L. Ferstading*, *J. Polym. Sci.* **6**, 563 (1951); *B. L. Funt* und *K. C. Ju*, *J. Polym. Sci.* **62**, 359 (1962); *S. Porejko* und *L. Percic*, *Polimery-Tworzywa* **9** (2), 68 (1966); *W. B. Smith* und *H. G. Gilde*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 659 (1969); *B. L. Funt* und *F. D. Williams*, *J. Polymer Sci. A* **2**, 865 (1964); *H. Gilek* und *D. Michael*, *Makromol. Chem.* **99**, 103 (1966); *B. L. Funt*, *S. N. Bhadani* und *D. Richardson*, *J. Polymer Sci.* p A **1**, **4**, 2871 (1966); *L. B. Funt* und *D. G. Gray*, *J.*

- Makromol. Chem. **1/4**, 625 (1966); Chem. Abstr. **66**, 5580j (1967); *G. S. Szapoval* und *W. T. Szapoval*, Sintez i Fizyko-Chimija Polimerov, Akademia Nauk Ukrainskoj SSR, Kijów (1964); *N. S. Cwietkow* und *E. P. Kowalczyk*, Ukrainskij Chim. Ž. **35** (11), 1217 (1969); *L. B. Funt* und *S. N. Bhadani*, J. Polymer Sci. A **1**, **3**, 4191 (1965); *H. Cwietkow* und *E. P. Kowalczyk*, Wysokomolek. Sojed. **11** (1), 42 (1969); *G. Mengoli* und *G. Vidotto*, Makromol. Chem. **139**, 293 (1970); **142**, 121 (1971); *B. L. Funt*, *T. J. Blain*, J. Polymer Sci. p A **1**, **8** (11), 3339 (1970); *C. Simonescu* und *C. Ungurecznu*, Cell. Chem. Techn. **1**, 33 (1967); *M. L. Duprag* und *J. Rauger*, Cell. Chem. Techn. **7**, 69 (1973).
- ⁴ *J. E. Epstein* und *Akiwa Ber Nun*, J. Polymer Sci. **B 2**, 27 (1964).
- ⁵ *R. M. Asimowa*, *W. N. Egorowa*, *B. P. Kozlow*, *R. M. Livsie* und *Z. A. Rogowin*, Celluloza i jej proizvodnyje, Izd. A. N. ZSRR 100 (1963).
- ⁶ *R. G. Norrish* und *R. R. Smith*, Nature **150**, 336 (1942).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. T. Skwarski
Instytut Włókien Sztucznych
Ul. Zwirki 36
PL-90924 Łódź
Polen