

Zur Polymerisation von Acrylnitril mit AgNO_3^*

Von H. SCHNECKO

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

1. Einleitung

Neben der bekannten Verwendung anorganischer Salze bei der Redoxpolymerisation¹ wurden Salze auch als Zusatz bei radikalischen Polymerisationen eingesetzt, die mit üblichen Initiatoren (z. B. AIBN) gestartet worden waren^{2, 3}. Über Polymerisationen nur mit einem anorganischen Salz ohne weitere Initiatoren wurde in einzelnen Fällen ebenfalls berichtet^{1, 4-8}. Zur Erklärung der initiierenden Wirkung wurden meistens Wertigkeitswechsel des betreffenden Metallions benutzt, die in Sekundärreaktionen zu polymerisationsstartenden Radikalen führen.

In dieser Arbeit soll über die Einwirkung von AgNO_3 auf monomeres Acrylnitril (AN) sowie auf Polyacrylnitril (PAN) berichtet werden. Es sind zahlreiche Komplexe des einwertigen Ag mit ungesättigten organischen Verbindungen^{9, 10} ebenso wie mit Aminen¹¹ und anorganischen Salzen (Cyaniden) bekannt. Die Löslichkeit von AgNO_3 in Nitrilen ist beträchtlich und konzentrierte Lösungen dieses Salzes in AN polymerisieren explosionsartig^{6, 12}.

2. Zum Mechanismus der Polymerisation von AN mit AgNO_3

In einer vorangehenden Arbeit ist bereits über Versuche zur Polymerisation von AN mit AgNO_3 berichtet worden⁸. Aus den Ergebnissen ging hervor, daß eine radikalische, lichtkatalysierte Polymerisation stattfand. Eine Reihe anorganischer und organischer Nitrate war ebenfalls auf ihre Polymerisationsaktivität hin untersucht worden. Es wurde angenommen, daß unter der Einwirkung des Lichts eine Reduktion des AgNO_3 zu atomarem Silber stattfand. Durch eine Reihe weiterer Versuche sollte nun geprüft werden, ob diese Annahme wahrscheinlich ist.

Zunächst wurde die Möglichkeit untersucht, ob durch eine in geringem Umfang eintretende Hydrolyse des verwendeten Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) zu Ameisensäure und Dimethylamin bzw. durch eine Reaktion dieser Produkte mit AgNO_3 eine katalytische Wirkung hervorgerufen wird. Während die Hydrolyseprodukte allein keine oder nur geringe Aktivität zeigen, bilden Amine mit AgNO_3 äußerst aktive Katalysatoren, deren Wirksamkeit weit über die von reinem AgNO_3 hinausgeht und an Redoxkatalysatoren heranreicht (Tabelle 1, Nrn. 1 bis 3). Trotzdem ist die katalytische Wir-

Tabelle 1. Aktivitätssteigerung bei der Polymerisation von AN mit AgNO_3^* unter Zusatz einiger Substanzen

Nr.	Zusatzsubstanz**	Relative Aktivität	
		ohne AgNO_3	mit AgNO_3
0	—	3,5	100, s. ⁸
1	Diäthylamin (NR_2H)	14	460
2	Triäthylamin (NR_3)	24	600
3	Ameisensäure	—	—
4	Komplex $\text{Ag}_y(\text{NR}_3)_x^{\oplus}$	—	560
5	i-Butyraldehyd	—	370

* Polymerisationsbedingungen: AN: 3,38 Mol/l, AgNO_3 : 0,128 Mol/l; 6 h bei 60°C; Beleuchtung: Osram HWA 500; Lösungsmittel: DMF (Gesamtvolumen der Lösung: 11,5 ml)

** Molverhältnis von Zusatz : $\text{AgNO}_3 = 1 : 1$

kung von AgNO_3 nicht auf eine Hydrolyse des DMF zurückzuführen, denn in Dimethylsulfoxyd (DMSO), einem Lösungsmittel, das keine Hydrolyseempfindlichkeit zeigt, sind die Ergebnisse der AN-Polymerisation durch AgNO_3 vergleichbar mit denen in DMF (vgl. Tabelle 2, Nr. 1).

Zudem war früher die Polymerisation auch in anderen heterogenen Systemen durchgeführt worden⁸.

Tabelle 2. Polymerisationsaktivität verschiedener Verbindungen*

Nr.	Substanz	Relative Aktivität*	
		Licht	Dunkel
1	AgNO_3 (in DMSO)	111	1
2	AgBF_4	85	36
3	AgBr	30	7
4	$\text{AgBr} + \text{Sensibilisator}^{**}$	6	—
5	$\text{AgNO}_3 + \text{Sensibilisator}$	45	1
6	HgCl_2	182	145
7	FeCl_3	—	—

* Polymerisationsbedingungen: siehe Tabelle 1

** 4 mg Orthochrom T

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ R. BACON, *Quart. Rev.* 9 (1955) 287.

² V. A. KARGIN, V. A. KABANOV und V. B. ZUBOV, *Vysokomol. Soed.* 2 (1960) 765.

³ C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS und R. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc. A* 241 (1957) 364.

⁴ S. VENKATKRISHNAN und M. SANTAPPA, *Makromol. Chem.* 27 (1958) 51.

⁵ R. C. W. NORRISH und F. H. C. EDGEcombe, *Nature* 197 (1963) 282.

⁶ G. SALOMON, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 68 (1949) 903.

⁷ R. S. BERGER und E. A. YOUNGMAN, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 357.

⁸ H. SCHNECKO, *Makromol. Chem.* 66 (1963) 19.

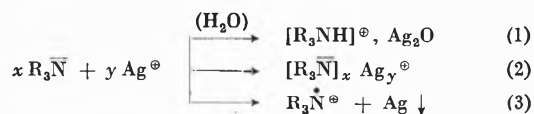
⁹ G. WILKE, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10.

¹⁰ M. A. MUTHS und F. T. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4697.

¹¹ H. T. S. BRITTON und W. G. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1936, 96.

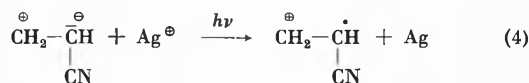
¹² A. HENGLEIN und W. SCHNABEL, *Angew. Chem.* 74 (1962) 78.

Stellt man die Frage, wodurch nun die starke Initiatorwirkung in Gegenwart von Aminen zustande kommt, so sind prinzipiell drei Reaktionen zwischen AgNO_3 und Amin (formuliert für das tertiäre Triäthylamin $[\text{NR}_3]$) denkbar:



Reaktion (1) findet, wenn überhaupt, nur in geringem Ausmaß statt. Vereinigt man nämlich Lösungen von AgNO_3 und R_3N in DMF, so tritt nach wenigen Sekunden eine tief Schwarze Färbung auf, und es bilden sich geringe Mengen eines tiefschwarzen, sehr feinkörnigen Niederschlags, der im Aussehen wenig Ähnlichkeit mit Ag_2O hat und der in NH_4OH nur unvollständig löslich ist (quantitative Untersuchungen über die molaren Verhältnisse sollen noch durchgeführt werden). Die überstehende Lösung hat hingegen wiederum eine außerordentlich starke Polymerisationsaktivität (Tabelle 1, Nr. 4). Man kann daher annehmen, daß Reaktion (2) oder (3) vor sich geht; ein Zerfall des Silberaminkomplexes (2) ist leicht mit einer Reduktion des einwertigen Ag verbunden, wobei Radikale gebildet werden; möglicherweise findet in Reaktion (3) in geringem Umfang (auf Grund des entstehenden Niederschlags) direkt eine Radikalbildung am Elektronenpaar desamins statt¹³, ohne daß Sekundärreaktionen mit dem Monomeren (s.u.) beteiligt sind.

Für die Reaktion des AgNO_3 mit dem Monomeren kann man nun ebenfalls eine Reduktion des Ag^+ zu Ag annehmen, die durch Elektronenübergang vom Monomeren (oder auch durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel, das ebenfalls ein Elektronendonator ist) zustande kommt:



Dabei erfolgt die Bildung polymerisationsfähiger Radikale⁴. Ob die Anwesenheit von NO_3 im Polymeren (IR-Spektrum) auf die in dieser Reaktion (4) möglicherweise gebildeten Endgruppen zurückgeht, läßt sich noch nicht sagen.

Einen Hinweis auf die mögliche Reduktion von Ag^+ in stabilisierter AN-Lösung bildet die Beobachtung eines Ag-Spiegels bei längerem Stehen im Licht. Eine stärkere Stütze für die Initiierung durch reduziertes Ag ist in der außerordentlichen Aktivitätssteigerung zu sehen, die durch Zusatz von Aldehyd zum System AgNO_3 -AN in DMF erreicht wird (Tabelle 1, Nr. 5); Aldehyd allein zeigt keine Polymerisationsaktivität. Bekanntlich besteht ja ein Nachweis für die Oxydierbarkeit von Aldehyden im Auftreten eines Ag-Spiegels aus ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung (Tollens' Reagens).

¹³ L. HORNER und G. PODSCHUS, *Angew. Chem.* 63 (1951) 531.

Daß die Polymerisationsinitiierung durch AgNO_3 stark lichtabhängig ist, wurde bereits betont⁸. Auch andere Ag-Salze zeigen diese Abhängigkeit, wenngleich die Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelreaktion etwas geringer sind (Tabelle 2, Nr. 2). Im übrigen sind aber keine weitergehenden Beziehungen zum photographischen Prozeß vorhanden, wo bekanntlich Elektronenübergänge an Fehlstellen im Kristallgitter von AgBr vor sich gehen. Bei der AN-Polymerisation ist AgBr als Katalysator (Suspension in DMF) zwar lichtabhängig, aber nur wenig wirksam; der Einsatz von Sensibilisatoren ergibt sowohl bei Verwendung von AgNO_3 als auch von AgBr eine Verminderung der Polymerisation¹⁴ (Tabelle 2, Nr. 3 bis 5). Dies läßt sich durch die Entstehung stabiler Radikale aus den Sensibilisatormolekülen erklären.

Verwendet man schließlich Salze zur Initiierung, deren Redoxpotentiale dem des Ag ähnlich sind, so findet man mit HgCl_2 sogar eine etwas höhere Polymerisationsaktivität mit geringerer Lichtabhängigkeit (Tabelle 2, Nr. 6). Bei der AgNO_3 -Polymerisation war ursprünglich angenommen worden⁸, daß die erhebliche Dunkelreaktion (Faktor 0,25 der Ausbeute im Licht) auf Herkunft und Vorgeschichte des AgNO_3 zurückzuführen sei. Dies ließ sich jedoch nicht bestätigen, da auch sorgfältig im Dunkeln hergestelltes, reines AgNO_3 die gleichen Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelreaktion ergab. FeCl_3 hingegen ergibt keine Polymerisation¹⁵ (Tabelle 2, Nr. 7), obwohl es im sichtbaren Licht absorbiert; dies kann jedoch auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß FeCl_3 als Radikalfänger wirkt¹⁶.

Im Gegensatz zu der bei anderen Redoxpolymerisationen formulierten Verwendung von AgNO_3 als Reduktionsmittel (normalerweise werden Ag^{2+} und Ag^{3+} als höhere Wertigkeiten angegeben^{1, 17}), wird in diesem Falle also angenommen, daß AgNO_3 praktisch als Oxydationsmittel wirkt (d.h. entsprechend Reaktion [4] oder ähnlich zum Metall reduziert wird).

Unberücksichtigt bei dieser Erklärung der Initiierung bleibt allerdings einmal die gefundene Wurzelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der AgNO_3 -Konzentration⁸, die nur auf Grund weiterer Nebenreaktionen zustande kommen könnte; zum anderen die Initiatorwirkung von HNO_3 , die durchaus vergleichbar mit der von AgNO_3 ist und bei der Vorgänge am NO_3^- -Ion eine Rolle spielen können.

Grundsätzlich sollte jedoch auch nicht außer acht gelassen werden, daß hier – wie in vielen anderen Fällen – das gebildete Polymerisat durch eine kleine Menge an Initiator entstanden ist, d.h. daß nur ein sehr geringer Teil der möglichen und der tatsächlich stattfindenden

¹⁴ G. A. DELZENNE, *Photogr. Sci. Eng.* 7 (1963) 335; *Chem. Zbl.* 135, Heft 32 (1964) 968.

¹⁵ M. G. EVANS, M. SANTAPPA und N. URI, *J. Polymer Sci.* 7 (1951) 243.

¹⁶ C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS und R. JOHNSTON, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1212; s. aber W. I. BENGOUGH, S. A. MCINTOSH und I. C. ROSS, *Nature* 200 (1963) 567.

¹⁷ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromol. Chem.* 24 (1957) 141.

Reaktionen in der Lösung zur Polymerisationsinitiierung ausreicht.

3. Veränderung von PAN durch AgNO_3

Auch die Einwirkung von AgNO_3 auf polymeres AN führt zu beträchtlichen Veränderungen. Bekanntlich zeigt PAN keine gute Lichtstabilität, und bei der Temperung (Erhitzen für Stunden auf 200°C) erfolgen weitgehende Veränderungen der Farbe und der Löslichkeit¹⁸. Über die dabei vor sich gehenden chemischen Reaktionen herrscht noch keine völlige Klarheit, doch wird eine zumindest teilweise Naphthylidinringbildung angenommen¹⁹ (Leiterpolymere). Durch Elektronendonatoren (Basen, RCOO^- usw.) sollen der nucleophile Angriff an der CN-Gruppe des Polymeren und damit die entstehende Verfärbung beschleunigt werden²⁰. Ein Gewichtsanstieg von erhitztem PAN bei Behandlung mit AgNO_3 wurde bereits beobachtet und auf gebildete $-\text{C}=\text{N}-$ Strukturen zurückgeführt²¹.

Beim Stehenlassen von PAN-Lösungen in DMF, die gleichzeitig AgNO_3 gelöst enthalten, zeigt sich bald eine Gelbfärbung, die durch kurzzeitiges Erhitzen von beispielsweise 15 Minuten auf nur 100°C wesentlich vertieft werden kann. Längere Erhitzungsdauer (30 Minuten) oder höhere Temperaturen ergeben die bekannten Erscheinungen: Unlöslichkeit der einmal ausgefällten Polymeren – beim Erhitzen auf 150°C tritt schon beim Verdünnen der Lösung mit DMF Ausfällung ein – und Verschiebung des Maximums der Lichtabsorption nach längeren Wellenlängen, verbunden mit steigender Intensität der Absorption (Abb. 1).

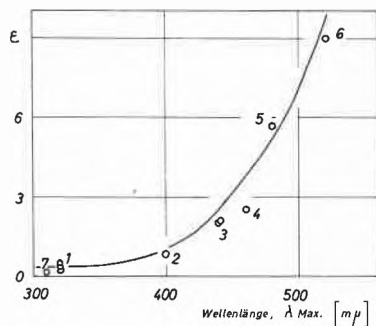


Abb. 1. Zunahme der Extinktion mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei der thermischen Behandlung von PAN in DMF mit AgNO_3

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1) nicht erhitzt | 5) 60 Minuten, 120°C |
| 2) 15 Minuten, 100°C | 6) 15 „ „ 150°C |
| 3) 15 „ „ 120°C | 7) 15 „ „ 150°C , kein AgNO_3 |
| 4) 30 „ „ 120°C | |

Die Viskosität der Lösungen zeigt mit zunehmender Heizzeit, steigender Temperatur und wachsendem An-

teil an gelöstem AgNO_3 einen beträchtlichen Anstieg, der für festgelegte Bedingungen zu Maximumswerten führt: oberhalb einer Heizzeit von 30 Minuten oder einer Temperatur von 120°C oder einem molaren Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PAN} = 1 : 1$ fallen die Viskositätswerte wieder ab. Möglicherweise überlagern sich dann Abbau-reaktionen, z. B. radikalischer Art, die besonders bei den hohen Temperaturen zwischen AgNO_3 und DMF stattfinden können.

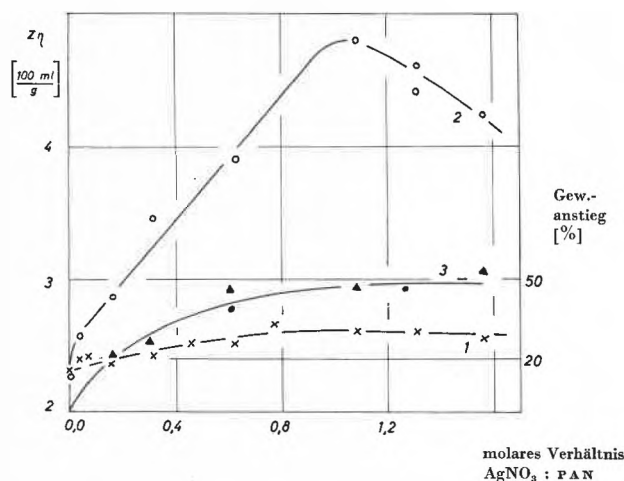


Abb. 2. Viskositäts- und Gewichtsanstieg bei der thermischen Behandlung von PAN in DMF mit AgNO_3 in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{PAN}$

- Kurve 1: $Z\eta$, nicht erhitzt
 Kurve 2: $Z\eta$, 15 Minuten erhitzt, 120°C
 Kurve 3: Gewichtsanstieg, nicht erhitzt ($\blacktriangle$) und erhitzt ($\bullet$)

Abb. 2, Kurve 2, zeigt den Viskositätsanstieg in Abhängigkeit vom AgNO_3/PAN -Verhältnis. In Abwesenheit von AgNO_3 ist unter diesen Temperungsbedingungen trotz der Gegenwart von DMF noch kein Viskositätsanstieg zu bemerken¹⁸; auch zeigen die Mischungen von PAN und AgNO_3 in DMF ohne Erhitzen keine wesentliche Erhöhung der Viskosität (Abb. 2, Kurve 1).

Dagegen tritt bereits ohne Erwärmung eine erhebliche Gewichtszunahme ausgefällter Proben auf, wenn AgNO_3 in der Lösung vorhanden war. Mit zunehmender Konzentration an AgNO_3 liegt dieser Anstieg bis 50% über der ursprünglichen Einwaage an Polymeren (Abb. 2, Kurve 3; die AgNO_3 -Mengen waren so gering, daß sie im Fällungsmittel [Methanol + 10% HNO_3] leicht löslich waren).

Diese Gewichtszunahme ändert sich nicht wesentlich bei der Temperung, d. h. die gefärbten Polymeren zeigen nach dem Ausfällen den gleichen Gewichtsanstieg wie die nicht erhitzten.

Die IR-Spektren der Proben weisen eine nicht sehr ausgeprägte Abnahme der $-\text{C}\equiv\text{N}-$ Valenzschwingung bei $4,5\mu$ sowie eine deutliche Verbreiterung der $\text{C}=\text{N}-$ Bande zwischen $5,8$ bis $6,2\mu$ auf; hier können jedoch auch $-\text{C}=\text{O}-$ Valenzschwingungsanteile beteiligt sein, die durch

¹⁸ N. GRASSIE und J. N. HAY, *J. Polymer Sci.* 56 (1962) 189.

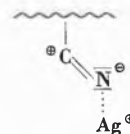
¹⁹ N. TAKATA, I. HIROU und M. TANIYAMA, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 1567.

²⁰ N. GRASSIE und J. N. HAY in *High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers*, SCI-Monograph, London 1961, S. 184.

²¹ T. VÖLKER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 379.

eventuelle partielle Verseifung^{21,22} zustande kommen, zumal stets eine Bande bei $2,9\ \mu$ (OH oder NH) vorhanden ist. Eine Verschiebung der $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Schwingung durch eine mögliche Komplexbildung mit dem AgNO_3 war nicht sichtbar.

Unterwirft man zum Vergleich Polymethacrylnitril in Gegenwart von AgNO_3 der thermischen Behandlung, so zeigt sich erwartungsgemäß keine Veränderung der Viskosität und der Löslichkeit²⁰; die Verfärbung ist schwächer, aber der Gewichtsanstieg ausgefallter Proben wird, wie im Falle des PAN, beobachtet. Obgleich diese Ergebnisse keine Entscheidung über die möglichen Strukturen zulassen, die bei der thermischen Behandlung von PAN entstehen, so läßt sich doch sagen, daß die Temperung hier unter wesentlich milderen Bedingungen in Gegenwart eines elektrophilen Agens erfolgt. Ob und inwieweit eine Komplexbildung des Ag^+ mit dem Stickstoff der Nitrilgruppe, etwa im Sinne von



erfolgt, und damit die Bildung der inter- und intramolekularen Reaktionen eingeleitet wird, läßt sich allein auf Grund der starken Gewichtszunahme nicht sagen. Entsprechende Versuche, am monomeren AN eine Komplexbildung nachzuweisen, ergaben bisher noch keine eindeutige Antwort. Sowohl konduktometrische als auch NMR-Messungen zeigten zwar Unterschiede verschieden molarer Lösungen von AgNO_3 in AN, ergaben jedoch keine Hinweise auf das Vorliegen stöchiometrischer Verhältnisse.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. KERN für wertvolle Diskussionen und stetes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und der Farbwerke Hoechst AG für die Überlassung von Sensibilisatoren.

²² A. BERNAS, M. BODARD und I. ROSSI, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 71 (1962) 859.

Inhibitoren für die Styrol-Polymerisation*

Kurzvortrag von HEINZ HARTEL

Wissenschaftliches Laboratorium der
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (BRD)

Es ist bekannt, daß ungesättigte organische Verbindungen oft schon nach kurzer Zeit zu polymerisieren beginnen. Für die Herstellung, Lagerung und praktische Verwendung solcher Substanzen ist dieser Vorgang unerwünscht. Man setzt den Monomeren daher Stoffe zu, die eine Polymerisation für eine bestimmte Zeit verhindern oder stark verlangsamen, die sich leicht entfernen oder unwirksam machen lassen und welche eine nachfolgende gelenkte Polymerisation nicht oder nur wenig stören. Man nennt diese Stoffe Verzögerer oder Inhibitoren.

Vor einiger Zeit ergab sich bei uns die Frage einer wirksamen Polymerisationsinhibierung neuer Monomere unter den verschiedensten Bedingungen. Um einen besseren Einblick zu erhalten, stellten wir uns auf diesem Teilgebiet die Aufgabe, verschiedene Substanzen vergleichend auf ihre Eignung als Inhibitoren zu prüfen, und wählten als Testmonomeres zunächst Styrol. Da für die praktische Anwendung eines Inhibitors in Labor und Technik weniger die Kenntnis des Inhibitionsmechanismus oder der Kinetik als vielmehr die zu erzielende Induktionszeit und der Anwendungsbereich von Interesse sind, sollte sich die Arbeit und auch mein Vortrag ausdrücklich auf diese Frage beschränken.

Als charakteristischer Maßstab für die Wirksamkeit eines Inhibitors dient die Induktionszeit, d.h. die Länge derjenigen Periode, welche der normalen thermischen Polymerisation des Styrols infolge der Inhibierung vorausgeht. Das Ende der Induktionszeit gibt sich durch ansteigende Viskosität zu erkennen. Diese Viskosität kann man leicht relativ mit Hilfe der Durchlaufzeit in einem Ostwald-Viskosimeter bestimmen. Wird also bei einer Temperatur von 90°C bei reinem Styrol ein Viskositätsanstieg nach 20 Minuten beobachtet, bei inhiertem Styrol aber beispielsweise erst nach 60 Minuten, so sprechen wir von einer Induktionszeit von 40 Minuten. Luft war bei unseren Versuchen nicht ausgeschlossen. Wurde aber von vergleichbar reinen Stoffen ausgegangen, waren die erhaltenen Werte dennoch gut reproduzierbar.

Wir haben zunächst über 700 Substanzen zum größten Teil selbst präparativ hergestellt und in Konzentrationen von jeweils 10^{-2} Mol-% auf ihre inhibierende Wirkung bei der Styrol-Polymerisation untersucht. Bei vielen ergab sich ein positives Resultat. Von diesen wurden über 100 ausgewählt und die Induktionszeiten bei 90°C in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bestimmt. An weiteren Beispielen prüften wir die Abhängigkeit der Induktionszeiten von der Temperatur und der Art des Vinylmonomeren.

Schließlich haben wir die in Styrol bei 90°C gewonnenen Meßergebnisse so zusammengestellt, daß daraus die

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.