

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Copolymeren des Acroleins

Polymere Acroleine. 12. Mitteilung¹⁾

Von ROLF C. SCHULZ, HARALD CHERDRON²⁾ und WERNER KERN³⁾

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die UR-Spektren folgender Copolymerisate werden mitgeteilt: Acrolein/Acrylnitril, Acrolein/Acrylsäuremethylester, Acrolein/Vinylacetat und Acrolein/Acrylamid. Am Beispiel der Copolymeren von Acrolein und Acrylnitril wird gezeigt, daß man durch Intensitätsmessungen der UR-Absorptionsbanden zu quantitativen Aussagen über Anordnung und Länge der einzelnen Segmente im Copolymeren gelangen kann. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen mit statistischen Berechnungen überein.

SUMMARY:

The infrared spectra of the following copolymers are given: acrolein/acrylonitrile, acrolein/methylacrylate, acrolein/vinylacetate and acrolein/acrylamide. There is shown by the example of copolymers of acrolein and acrylonitrile that one can obtain quantitative data on the arrangement and length of sequences in copolymers by measurements of intensities in the infrared region. The results are in agreement with those obtained from statistical calculations.

I. Einleitung

Über die Ultrarotspektren verschieden dargestellter Acrolein-Homopolymerisate haben wir an anderer Stelle schon ausführlich berichtet⁴⁾. Sie bestätigen die aus chemischen Umsetzungen gewonnene Annahme, daß die Aldehydgruppen der Polyacroleine nicht frei, sondern in maskierter Form vorliegen. Der breite Absorptionsbereich zwischen 8 und 12 μ wurde verschiedenartigen C—O—C-Bindungen zugeordnet. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Aldehydgruppen acetalartig miteinander ver-

¹⁾ 11. Mitt.: R. C. SCHULZ, *Kunststoffe-Plastics*, im Druck.

²⁾ H. CHERDRON, Teil der Dissertation, abgeschlossen im Februar 1958 (D 77).

³⁾ Der Inhalt dieser Mitt. wurde anläßlich einer Vortragsreise nach den USA im Juli 1958 auszugsweise vorgetragen.

⁴⁾ R. C. SCHULZ, *Makromolekulare Chem.* **17** (1955) 62; R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **48** (1958) 257.

knüpft sind, was durch die Ähnlichkeit der Spektren mit z. B. Cellulose belegt werden kann. Für die Strukturaufklärung war es von Interesse, auch die Ultrarotspektren von Copolymeren des Acroleins mit anderen Monomeren zu untersuchen. Vor allem aus Intensitätsmessungen der Carbonylbande und der Ätherbanden an verschiedenen zusammengesetzten Copolymeren könnten weitere Aussagen möglich sein. Es sollte ferner geprüft werden, ob auch die Segmentlänge der Grundbausteine aus den Spektren bestimmt werden kann.

II. Versuchsergebnisse

In Abbildung 1 und 2 ist eine Auswahl charakteristischer Ultrarotspektren verschiedener Copolymerer des Acroleins zusammengestellt. Die Herstellung der Copolymeren wurde kürzlich beschrieben⁵⁾ (Aufnahmebedingungen siehe im experimentellen Teil).

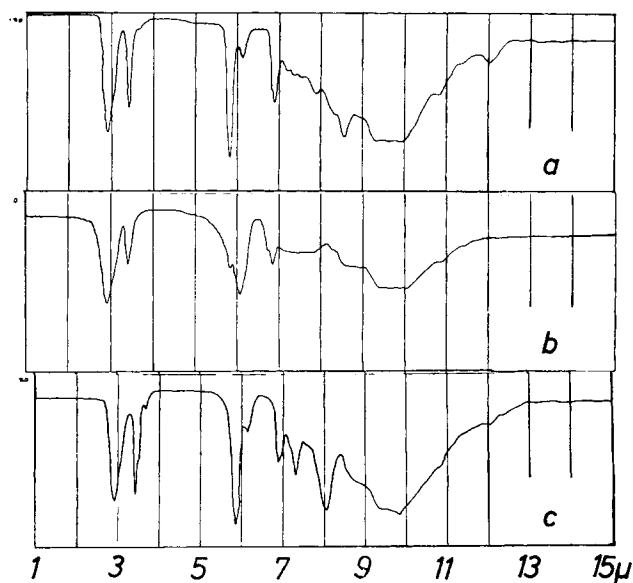


Abb. 1. Ultrarotspektren von Copolymeren des Acroleins

- a) Acrolein – Acrylsäuremethylester – Copolymerisat (BM 3202)
- b) Acrolein – Acrylamid – Copolymerisat (BM 3303)
- c) Acrolein – Vinylacetat – Copolymerisat (BM 3505)

⁵⁾ R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **28** (1958) 197.

Acrylsäuremethylester-Acrolein-Copolymerisat (Abb. 1 a)

Gegenüber dem Spektrum des Polyacroleins (siehe Abb. 2 a) kommt die Absorptionsbande der Estergruppe⁶⁾ bei $8,55\ \mu$ hinzu. Die Carbonylbande ist trotz gleicher Aufnahmebedingungen stark vergrößert und von $5,80\ \mu$ auf $5,83\ \mu$ verschoben.

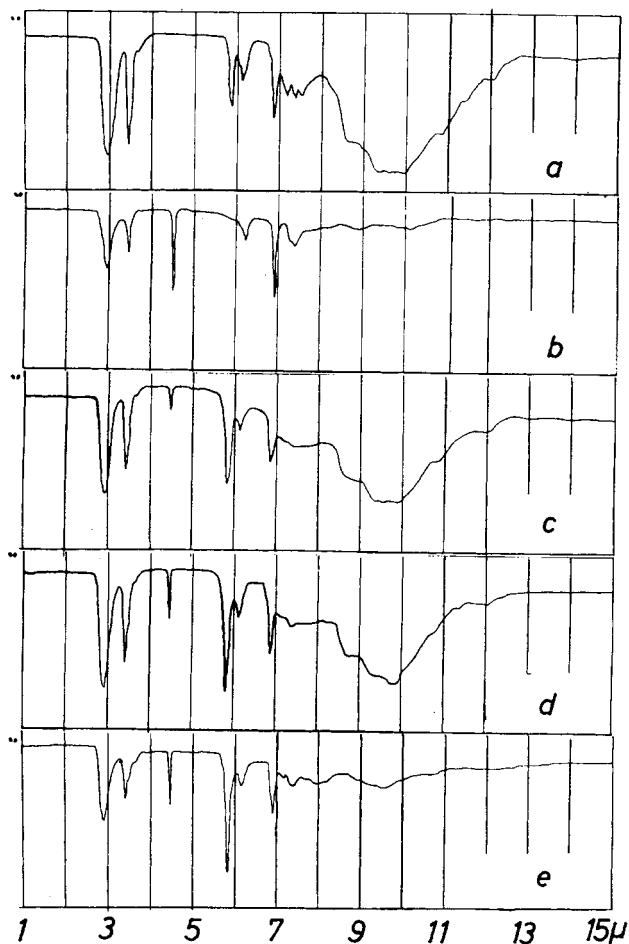


Abb. 2. Ultrarotspektren von Polyacrolein, Polyacrylnitril und verschieden zusammengesetzter Acrolein - Acrylnitril - Copolymerisate

- a) Polyacrolein (B 3034)
- b) Polyacrylnitril (B 3101)
- c) Copolymerisat BM 3103;
- d) BM 3105 e) BM 3108

(Zusammensetzung der Copolymerisate siehe Tab. 1)

⁶⁾ H. W. THOMPSON und P. TORKINGTON, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 246.

Acrylamid-Acrolein-Copolymerisat (Abb. 1b)

Im Spektrum dieses Copolymeren fällt eine breite Bande mit einem Maximum bei $6,1 \mu$ auf. Sie resultiert aus einer Überlagerung der Carbonylschwingung des Polyacroleins, die auf der linken Bandenflanke als Sattel angedeutet ist, mit der breiten Carbonamid-Schwingung des Polyacrylamids⁷⁾. Die OH-Bande erscheint ebenfalls verbreitert durch die NH-Schwingung.

Vinylacetat-Acrolein-Copolymerisat (Abb. 1c)

Auch in diesem Spektrum ist die Carbonylbande stark vergrößert und das Maximum etwas verschoben. Die Banden bei $7,28 \mu$ und $8,0 \mu$ sind charakteristisch für die Esterschwingungen des Polyvinylacetats⁶⁾.

Acrylnitril-Acrolein-Copolymerisat (Abb. 2c–e)

Abbildung 2a und b zeigt die Spektren der Homopolymerisate des Acroleins bzw. des Acrylnitrils¹³⁾ unter den gleichen Aufnahmebedingungen. Das Spektrum des Copolymerisats mit 29,1% Acrylnitril (Abb. 2c) ist praktisch dasjenige des Polyacroleins (Abb. 2a) vermehrt um die Absorptionsbande der Nitrilgruppe bei $4,42 \mu$ (Abb. 2b). Im Gegensatz zu den Spektren der anderen Copolymerisate sind hier keine Überlagerungen oder Verschiebungen der Absorptionsmaxima festzustellen. Da außerdem die Parameter dieses Monomerenpaares annähernd einer idealen Copolymerisation entsprechen, erschien es für weitere ultrarotspektroskopische Untersuchungen besonders geeignet. In Tabelle 1 sind für 10 verschieden zusammengesetzte Copolymerisate die Intensitäten der Carbonyl- und Ätherbanden zusammengefaßt. Die Zusammensetzung der Copolymeren wurde aus dem Stickstoff-Gehalt berechnet.

III. Diskussion der Ergebnisse

Aus Abbildung 2c–e und Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Intensität der Carbonylbande, entgegen der Erwartung, mit fallendem Gehalt an Acrolein im Copolymerisat zunächst stark zunimmt; die Intensität der Ätherbande nimmt dagegen stetig ab. Da es sich bei dieser Bande um ein breites verwaschenes Absorptionsgebiet handelt, kann sie nur zu qualitativen Aussagen herangezogen werden. Trägt man die Intensität der Carbonylbande als Funktion des Acrylnitrilgehaltes im Copolymerisat auf, so erhält man einen Kurvenzug mit einem Maximum bei 79 Gew.-% (= 79,7 Mol.-%) Acrylnitril (Abb. 3).

⁷⁾ R. C. SCHULZ, G. RENNER, A. HENGLEIN und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **12** (1954) 20.

Tab. 1. Intensität der Banden bei $5,8 \mu$ und $9,5 \mu$ in Copolymeren aus Acrolein und Acrylnitril

Herstellungsbedingungen siehe ⁵⁾. Konzentration:
3 mg Polymerisat in 700 mg Kaliumbromid

Substanz- bezeichnung	Zusammensetzung des Co- polymeren		Intensitäten der	
	Gew.-% Acrylnitril	Gew.-% Acrolein	C=O-Bande $\lg \frac{I_0}{I}$	C-O-C-Bande $\lg \frac{I_0}{I}$
B 3034 *)	0	100	0,205	0,565
BM 3122	18,1	81,9	0,320	0,510
BM 3103 *)	29,1	70,9	0,345	0,280
BM 3123	34,5	65,5	0,370	0,305
BM 3102	46,2	53,8	0,475	0,310
BM 3105 *)	45,7	54,3	0,510	0,223
BM 3104	62,4	37,6	0,640	0,016
BM 3108 *)	80,4	19,6	0,645	—
BM 3110	83,1	16,9	0,655	—
BM 3106	85,6	14,4	0,320	—
BM 3107	90,4	9,6	0,170	—
B 3101 *)	100,0	0	0	—

*) Spektren siehe Abb. 2.

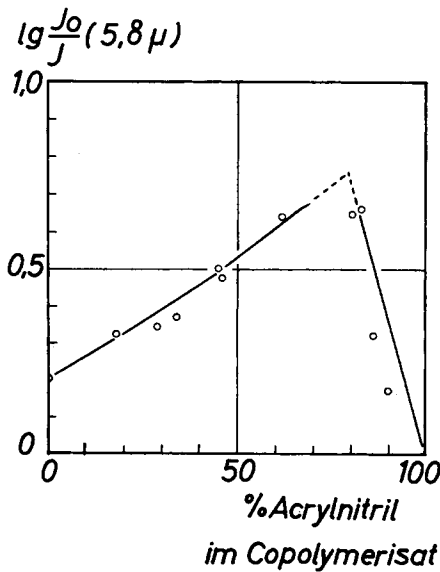


Abb. 3. Intensität der Carbonylschwingung bei $5,8 \mu$ in Abhängigkeit vom Acrylnitril-Gehalt in Acrolein - Acrylnitril - Copolymeren

Diese Beobachtungen können folgendermaßen erklärt werden. Im Polyacrolein liegen nach allen bisherigen Erfahrungen nur wenige Aldehydgruppen in der Carbonylform vor. Die meisten reagieren entweder während der Polymerisation oder anschließend mit benachbarten Aldehyd- oder Aldehydhydrat-Gruppen unter Ausbildung acetalartiger Bindungen. Bei der Copolymerisation wird die Aufeinanderfolge der Acroleinrundbausteine durch das Comonomere, in diesem Falle durch Acrylnitril, unterbrochen. Die Acetalbildung zwischen benachbarten Aldehydgruppen ist also an diesen Stellen nicht möglich. Je größer der Gehalt des Comonomeren ist, um so mehr Acroleinrundbausteine stehen isoliert und um so mehr Aldehydgruppen liegen in der Carbonylform vor. Hieraus folgt die Zunahme der Intensität der Carbonylschwingung im Ultrarotspektrum; obwohl die absolute Konzentration der Acroleinrundbausteine abnimmt, steigt der Gehalt an freien Aldehydgruppen. Das Maximum der in Abbildung 3 gezeigten Kurve ist erreicht, wenn gerade alle Aldehydgruppen isoliert stehen. Erhöht man den Acrylnitril-Gehalt der Copolymeren weiter, so nimmt die Intensität der Carbonylschwingung entsprechend der sinkenden Konzentration der Aldehydgruppen ab. Ferner müssen die Banden, die den C—O—C-Bindungen entsprechen in dem Maße abnehmen wie die Carbonylbanden zunehmen. Das trifft für den Absorptionsbereich zwischen 8 und 11 μ tatsächlich zu und bestätigt damit die bisher getroffene Zuordnung dieser Banden.

Auf Grund dieser Deutung der Spektren ermöglichen die Versuchsergebnisse zwei Aussagen, von denen die eine das Acrolein-Homopolymerisat, die andere das Copolymerisat betreffen.

a) In einem Copolymerisat mit 20 Gew.-% Acrolein liegen alle Aldehydgruppen in der Carbonylform vor; die Intensität der Carbonyl-Bande bei 5,8 μ beträgt 0,71. Im Homopolymerisat beträgt die Intensität bei der gleichen Wellenlänge 0,2. Unter der Voraussetzung, daß das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt, ergibt sich hieraus, daß im Homopolymerisat etwa 6 Gew.-% der Acroleinrundbausteine freie Carbonylgruppen tragen.

b) Die analytische Zusammensetzung eines Copolymerisates gibt Auskunft über das mittlere Molverhältnis der Grundbausteine in den Makromolekülen, sagt aber nichts aus über die Aufeinanderfolge der Monomerbausteine. Die obige Diskussion der Ultrarotspektren und der Abbildung 3 führte zu dem Schluß, daß in einem Copolymeren aus 80 % Acrylnitril und 20 % Acrolein gerade jeder Acroleinrundbaustein praktisch isoliert steht; das bedeutet, daß bei dieser Zusammensetzung

die mittlere Segmentlänge des Acroleins $n_1 = 1$ ist. Die Richtigkeit dieser Aussage kann mit Hilfe einer von WALL und anderen Autoren⁸⁾ theoretisch abgeleiteten Gleichung nachgeprüft werden.

Kennt man die Copolymerisationsparameter (r_1 und r_2) eines Systems aus 2 Monomeren, dann ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten jeder der 4 Wachstumsreaktionen aus den Gleichungen 1–4.

$$W_{11} = \frac{r_1 M_1}{r_1 M_1 + M_2} \quad (1)$$

$$W_{12} = \frac{M_2}{r_1 M_1 + M_2} \quad (2)$$

$$W_{21} = \frac{M_1}{M_1 + r_2 M_2} \quad (3)$$

$$W_{22} = \frac{r_2 M_2}{M_1 + r_2 M_2} \quad (4)$$

M_1 bzw. M_2 ist der Molenbruch der Monomeren 1 und 2 im Polymerisationsansatz. Hieraus erhält man für die Wahrscheinlichkeit N , daß n gleiche Grundbausteine des Monomeren 1 bzw. 2 aufeinanderfolgen, die Beziehungen 5 und 6.

$$N_{(n_1)} = W_{11}^{(n_1-1)} W_{12} \quad (5)$$

$$N_{(n_2)} = W_{22}^{(n_2-1)} W_{21} \quad (6)$$

Die mittlere Segmentlänge ergibt sich für die beiden Grundbausteine zu

$$n_1 = \frac{1}{W_{12}} \quad \text{und} \quad n_2 = \frac{1}{W_{21}} \quad (7), (8)$$

Setzt man die dem Copolymerisat BM 3108 entsprechenden Werte ($M_1 = 0,164$; $M_2 = 0,836$) sowie die Parameter (r_1 (Acrolein) = 1,09 und r_2 (Acrylnitril) = 0,77) in die Gleichungen 1–4 ein, so erhält man folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} W_{11} = 0,175 & W_{22} = 0,800 \\ W_{12} = 0,825 & W_{21} = 0,200 \end{array}$$

⁸⁾ F. T. WALL, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 803; **63** (1941) 1862; T. ALFREY jr. und G. GOLDFINGER, J. chem. Physics **12** (1944) 205.

Aus der Tabelle 2 ergibt sich, daß in einem Copolymerisat der angegebenen Zusammensetzung mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit Segmente aus 2, 3 und 4 Acrylnitrilgrundbausteinen vorkommen. Demgegenüber kommen aber ~ 6 mal mehr isolierte als 2 benachbarte Acroleingrundbausteine vor. Die Wahrscheinlichkeit, daß mehr als 3 Acroleinbausteine aufeinanderfolgen, ist äußerst gering.

Tab. 2. Wahrscheinlichkeit N für das Vorkommen von Segmenten aus n Monomerbausteinen in einem Copolymerisat aus 20 Gew.-% Acrolein (Index 1) und 80 Gew.-% Acrylnitril (Index 2) (ber. nach den Gleichungen (5) und (6))

n	$N(n_1)$	$N(n_2)$
1	0,82	0,20
2	0,14	0,16
3	0,02	0,13
4	0,007	0,10
5	0,001	0,08

Die mittlere Segmentlänge ergibt sich nach Gleichung 7 für Acrolein zu $n_1 = 1,2$. Aus den Ultrarotspektren wurde $n_1 = 1$ abgeleitet. Berücksichtigt man die Fehler, die bei der Stickstoff-Bestimmung und bei der Auswertung der Spektren auftreten, so kann die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert als befriedigend angesehen werden. Insbesondere werden hierdurch die zur Deutung der Spektren gemachten Annahmen bestätigt.

Es sei noch bemerkt, daß hier ein Fall vorliegt, bei welchem die Segmentlänge in einem Copolymeren durch physikalische Methoden, ohne chemische Reaktionen, bestimmt werden konnte. MARVEL und Mitarbeiter⁹⁾ versuchten, die Bestimmung der Segmentlänge durch Dehalogenierung von Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren mittels Zinkstaub vorzunehmen. Hierbei können aber unter den angewandten Reaktionsbedingungen (300 Stunden bei höherer Temperatur) unerwünschte Veränderungen am Polymeren eintreten, welche die Aussagen erschweren.

IV. Experimenteller Teil

a) Ausführung der Ultrarotmessungen

Die Herstellung der Copolymerisate wurde in der 9. Mitteilung beschrieben⁹⁾.

⁹⁾ C. S. MARVEL, G. D. JONES, T. W. MARSIN und G. L. SCHERTZ, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 2356.

Die angegebenen Ultrarotspektren wurden mit einem selbstregistrierenden Ultrarotspektrographen der Firma LEITZ, Modell 1956 ausgeführt. Da die untersuchten Produkte unlöslich waren, haben wir die Kaliumbromidmethode¹⁰⁾ angewandt. Die Preßlinge wurden aus 3 mg Substanz und 700 mg Kaliumbromid hergestellt und mit Spaltprogramm 3 und einer Registrierdauer von 0,75 min/ μ im Steinsalz-Bereich gemessen.

b) *Auswertung der Spektren*

Die quantitative Auswertung der Spektren wurde nach der Grundlinienmethode vorgenommen^{11, 12)}. Als Schlüsselbanden dienten beim Polyacrolein die Carbonylbande bei 5,80 μ und das Maximum der Ätherschwingung bei 9,5 μ , beim Polyacrylnitril die scharfe Nitrilbande bei 4,42 μ .

Herrn Dr. H. J. EICHHOFF, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Mainz, möchten wir auch an dieser Stelle für wertvolle Ratschläge und Hinweise bei der Aufnahme der Ultrarotspektren unsern Dank aussprechen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der Firma DEGUSSA, Frankfurt/Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁰⁾ U. SCHIEDT und H. REINWEIN, Z. Naturforsch. **7b** (1952) 270.

¹¹⁾ J. J. HEIGL und M. F. BELL und J. U. WHITE, Analytic. Chem. **19** (1947) 293.

¹²⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957.

¹³⁾ Vgl. z. B. H. BAYZER und J. SCHURZ, Z. physik. Chem. N. F. **13** (1957) 32.