

Oligomere der kationischen und der anionischen Caprolactam-Polymerisation

M. Rothe, Mainz

Der Mechanismus der kationischen und der anionischen Lactam-Polymerisation und die Struktur der Polymerisate wurden mit Hilfe von Oligomeren einheitlicher Molekülgröße untersucht [6]. Kurze Umsetzung von Caprolactam mit molaren Mengen Initiator (kationisch: HCl, Sulfonsäuren, Ortho-, Pyro- und Polyphosphorsäure, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; anionisch: N-Lactam mit N-Acyl lactam) liefert Oligomerengemische, die chromatographisch und elektrophoretisch getrennt, spektroskopisch untersucht und durch Vergleich mit synthetisierten authentischen Oligomeren identifiziert wurden.

Bei kationischer Polymerisation wurden Oligo-(ϵ -aminocaproyl)-caprolactame bis zum Heptameren nachgewiesen und mikropräparativ isoliert. Ihre Struktur ergibt sich durch die Synthese aus N-geschützten Oligoaminocapronsäure-chloriden und Caprolactam mit anschließender Abspaltung der Schutzgruppe (Carbobenzoxy-, Azidorest) oder durch die Umsetzung mit NH_2OH , die unter Abspaltung der endständigen Lactamringe zu den entsprechenden Oligo-aminocapron-hydroxamsäuren führt. Reaktionsauslösung und Kettenwachstum wurden anhand der Modellreaktion zwischen Caprolactam und N-Methylacetamid-hydrochlorid untersucht; dabei entstehen Acetylcaprolactam und Oligo-(aminocaproyl)-N-methylamide.

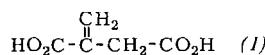
In anionischen Polymerisaten wurden die drei Anfangsglieder aus der Reihe der N-Acetyloligo-(aminocaproyl)-caprolactame nachgewiesen. Zur Prüfung auf Verzweigungen wurde Bis-(ϵ -aminocaproyl)- ϵ -aminocapronsäure synthetisiert.

Kationische und anionische Lactam-Polymerisation führen nach verschiedenen Mechanismen zu Polymeren mit gleichen Lactam-Endgruppen.

Über die radikalische Polymerisation der Itaconsäure

D. Braun und I. A. Aziz El Sayed, Darmstadt

Während der radikalischen Polymerisation der Itaconsäure



(I) nimmt der Gehalt an Carboxylgruppen im polymerisierenden System proportional der Menge des gebildeten Polymeren ab. Gleichzeitig entsteht unabhängig von der Art des Initiators und des Lösungsmittels Kohlendioxyd. Die Polymeren besitzen nur etwa die Hälfte des für Polymitaconsäure zu erwartenden Gehaltes an Carboxylgruppen. – Bei radikalischen Copolymerisationen mit Itaconsäure wird ebenfalls Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt.

Das abgespaltene Kohlendioxyd stammt aus der primären Carboxylgruppe des Monomeren; bei der Polymerisation des entsprechenden Itaconsäurehalbesters entwickelt sich kein Kohlendioxyd.

Analytische und spektroskopische Untersuchungen gestatten Aussagen über die Struktur der Polymerisate. Durch Folgereaktionen abgespaltener Carboxyl-Radikale entstehen während der Polymerisation Hydroxyl- und Formyl-Radikale, die teilweise in die Polymeren eingebaut werden und darin bestimmt werden können.

Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation der Itaconsäure ist noch nicht völlig geklärt; Modellversuche erlauben aber Schlüsse über den Reaktionsverlauf.

[6] Mit H. Boenisch, D. Essig, K. Gehrke, G. Reinisch und I. Rothe.

Metallchelate als Polymerisationsinitiatoren

H. Naarmann, Ludwigshafen/Rhein

Metallchelate (Acetylacetonate) eignen sich als Initiatoren der Vinylpolymerisation.

Am Beispiel der Styrolpolymerisation wird die Abhängigkeit der Initiatorwirkung vom Zentralatom und vom Komplexligand erläutert. Mangan(III)- und Kobalt(III)-Chelate von aliphatischen 1,3-Dicarbonylverbindungen sind am wirksamsten.

Durch Vorbestrahlung mit energiereichen Strahlen oder durch Kombination mit Cokatalysatoren, wie organischen Halogenverbindungen (z. B. n-Amylchlorid) oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Cyclooctadien), lassen sich die Metallchelat-Initiatoren aktivieren.

Mehrere Befunde machen einen radikalischen Mechanismus wahrscheinlich. Das zentrale Metallatom beeinflußt den sterischen Aufbau der Polymerkette. Der 1,4-cis-Anteil in Polybutadien ist bei Ionenradikalen von 0,6–0,7 Å besonders groß. Ein Minimum liegt bei Ionenradien um 1,0 Å.

Die Butadienpolymerisation in Emulsion mit Metallchelaten führt zu Polymeren mit deutlich erhöhten Anteilen an 1,4-cis-Konfiguration und entsprechend niedriger liegenden Glastemperaturen.

Über die Ppropfpolymerisation von Vinylverbindungen auf Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate

H. Bartl und D. Hardt, Leverkusen

Äthylen-Vinylacetat-Copolymere sind wegen ihres Gehaltes an aktiven Wasserstoffatomen eine gute Ppropfbasis. Sie wurden als Substrate für die Ppropfpolymerisation mit Vinylacetat, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, Acrylnitril, Styrol, Vinylidenchlorid und Vinylchlorid verwendet. Die höchsten Ppropfungsgrade erzielt man nach der Methode der Suspensionspolymerisation, indem man das Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat im Monomeren löst, die Lösung in Wasser mit einem Schutzkolloid dispergiert und polymerisiert.

Die Ppropfungstendenz ist der Aktivität der Monomer-Radikale proportional. Unter gleichen Bedingungen erfaßt Vinylchlorid die größten Substratmengen, gefolgt von den Acrylestern und Acrylnitril; Styrol ppropft das Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat nur in sehr geringem Ausmaß.

Die physikalischen Eigenschaften der Ppropfpolymerisate hängen weitgehend davon ab, ob die Endprodukte ein in sich verträgliches Polymerisatgemisch darstellen. Ausgesprochen unverträglich sind die Styrol-Ppropfpolymerisate, während die Vinylchlorid-Ppropfpolymerisate in jeder Zusammensetzung und auch in Mischung mit reinem Polyvinylchlorid verträglich sind. Mit hohen Vinylchloridanteilen haben die Produkte die Eigenschaften eines schlagfesten PVC, während sie bei hohem Substratanteil einem Weich-PVC ähnlich sind.

Polymerisation von Formaldehyd mit Hilfe von adsorbiertem Wasser

G. Schröder, Darmstadt

Leitet man wasserfreien, gasförmigen Formaldehyd in die Suspension eines anorganischen Salzes in einem Kohlenwasserstoff ein, so erhält man unter bestimmten Voraussetzungen hochmolekulare Polyoxymethylenhydrate. Die experimentellen Befunde führen zu dem Schluß, daß die Polymerisation nach einem anionischen Mechanismus verläuft. Die Startreaktion findet an der Kristalloberfläche mit dort adsorbiertem Wasser statt. Obwohl das Polymerisat in kompakter Form anfällt, läßt sich das Salz leicht mit Wasser auswaschen.

Im Vergleich zur Polymerisation von monomerem Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins ergeben sich die folgenden technischen Vorteile:

1. Infolge der kompakten Form, in der das Polymerisat anfällt, kann ein gegebenes Reaktorvolumen besser benutzt werden.
2. Eventuell im Polymerisat verbleibende Katalysatorreste beschleunigen nicht den Abbau des Polymeren bei der Weiterverarbeitung.
3. Die Anforderungen an die Reinheit des Monomeren und des Lösungsmittels zur Erzielung technisch brauchbarer Molekulargewichte sind geringer.

Übertragungsreaktionen bei der kationischen Polymerisation des Trioxans

V. Jaacks, Mainz

Bei der kationischen Polymerisation von Trioxan in Gegenwart von niedermolekularen Estern, Anhydriden, Acetalen oder leicht spaltbaren Äthern werden durch Übertragung thermisch stabile Polyoxymethylene gebildet, welche Ester- bzw. Ätherendgruppen besitzen. Analoge Übertragungsreaktionen können an den C—O—C-Gruppen von hochmolekularen Polyester-, Polyäthern oder Polyacetalen eintreten. Es entstehen dann thermisch stabile Block- oder Ppropfcopolymere, je nachdem ob die übertragende Gruppe in der Hauptkette des Polymeren steht, wie beim Poly-1,3-dioxolan und beim Polyäthyleneptophthalat, oder ob sie wie beim Polyvinylacetat als Seitengruppe vorliegt. Der Einfluß der Übertragung durch Wasser wird diskutiert.

Überraschenderweise erhält man auch bei der Homopolymerisation von hochreinem Trioxan Polyoxymethylene mit thermisch und gegen Alkali stabilen Anteilen (bis zu 65%); dies wird auf intramolekulare Übertragungsreaktionen zurückgeführt.

Die Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Formalen

H.-D. Hermann, Frankfurt/M.-Hoechst

Formaldehyd wurde in Gegenwart kationischer Katalysatoren mit cyclischen Formalen copolymerisiert. Hierzu wurde reiner monomerer Formaldehyd in einen inerten Kohlenwasserstoff eingeleitet, der den Katalysator gelöst enthielt. Gleichzeitig wurde das Comonomere zugegeben. In systematischen Versuchen wurde die Polymerisationstemperatur zwischen -20 und +80 °C, die Katalysatorkonzentration zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, sowie die Comonomeren-Konzentration zwischen 2 und 20 Gew.-% variiert. Als Comonomere wurden 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxacycloheptan, 1,3,6-Trioxacyclooctan und 1,3-Dioxacyclohept-5-en verwendet. Als Katalysatoren dienten $TiCl_4$, $BF_3 \cdot (C_4H_9)_2O$, $SbCl_5$ und $SnCl_4$.

Die Copolymerisation gehorcht nicht der Gleichung nach Mayo und Lewis. Besonders auffallend ist, daß der Einbau der Comonomeren mit steigender Temperatur und steigender Katalysatorkonzentration begünstigt wird. Auch die Art des Katalysators ist von wesentlichem Einfluß auf die Zusammensetzung der Copolymerate. Als besonders wirksame Katalysatoren erwiesen sich Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid.

Chemisch einheitliche, hochmolekulare und gegen Alkali beständige Copolymerate wurden nur in einem verhältnismäßig engen Bereich der Polymerisationsbedingungen erhalten, z. B. aus Formaldehyd und 10 Gew.-% 1,3-Dioxacycloheptan, ca. 0,05 Gew.-% $SnCl_4$ (bezogen auf die Monomeren) und 60–80 °C.

Das anomale Verhalten bei der Copolymerisation wird durch eine Transacetalisierung zwischen den Polymermolekülen er-

klärt. Diese Transacetalisierung [7] wird durch Erhöhung der Temperatur und der Katalysatorkonzentration begünstigt. Sie wird dadurch bewiesen, daß bei der Polymerisation des Formaldehyds in Gegenwart eines Formalgruppen enthaltenden Präpolymeren ein einheitliches Copolymeres entsteht.

Synthese und Autoxydation von Polyvinylmercaptan

W. H. Daly, K. Burg und C. G. Overberger,
Brooklyn, N. Y. (USA) und Mainz

S-Vinyl-O-t-butylthiocarbonat wurde durch gleichzeitige Veresterung und Dehydrohalogenierung von S-(β -Chloräthyl)-chlorthioformat mit Kalium-t-butylat dargestellt. Die Polymerisation mit radikalischen Initiatoren ergab Poly-(S-vinyl-O-t-butylthiocarbonat), das durch Entfernung der t-Butoxycarbonyl-Gruppen in Poly-(vinylmercaptan) übergeführt werden konnte. Das gelang entweder durch Behandeln mit wasserfreiem Bromwasserstoff oder durch thermische Zersetzung der Thiocarbonat-Gruppierung. Diese letzte Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Methylxanthogenat nach Tschugaeff.

Die Autoxydation von Polyvinylmercaptan zur Disulfidstufe wurde in Dimethylsulfoxid mit Eisen(III)-sulfat als Katalysator untersucht. Unter gleichen Bedingungen wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten niedermolekularer Dithiole mit der Oxydationsgeschwindigkeit des Polymeren verglichen und folgende Reaktivitäten beobachtet: Polyvinylmercaptan > 2,4-Pentandithiol > 2,5-Hexandithiol > 2,6-Heptandithiol. Die Reaktion war 1. Ordnung in bezug auf das Fe(III)-Ion und im untersuchten Konzentrationsbereich 0. Ordnung in bezug auf den Mercaptangehalt der Dithiole. Es wird eine Redoxreaktion zwischen einem Fe(III)- und einem Fe(II)-Mercaptankomplex auf der Autoxydationsstufe postuliert. Die Oxydation des Polyvinylmercaptans war von der Mercaptankonzentration nicht unabhängig. Durch die Konformation des Polymeren bedingter Einschluß von Sulfhydrylgruppen und die reduzierte Beweglichkeit der Mercaptangruppen an der Polymerkette sind mögliche Ursachen.

Untersuchungen zur Molekulargewichtssprungreaktion von 1,4-cis-Polybutadien

W. Ring und H.-J. Cantow, Marl

Die stereospezifische Polymerisation von Butadien nach Ziegler mit einem Katalysatorsystem aus einer Kobalt- und einer aluminiumorganischen Verbindung zu cis-Polybutadien verläuft in Lösung in homogener Phase. Die mit fortschreitendem Umsatz und steigendem Molekulargewicht des Polymeren anwachsende Viscosität setzt der technischen Durchführung der Polymerisation Grenzen. Eine sprunghafte, definierte Erhöhung des Molekulargewichtes nach Ende der Polymerisation läßt sich jedoch durch Zusatz von Reagentien wie Alkyl- oder Acylhalogeniden erreichen [8].

Es wird über Untersuchungen zum Mechanismus der Sprungreaktion und ihren Einfluß auf den Molekülaufbau berichtet. Ein kationischer Reaktionsmechanismus wird belegt durch Verwendung von [^{14}C]-tert-Butylchlorid als molekulargewichtserhöhendem Agens. Bestimmungen der Molekulargewichtsverteilung mit der Baker-Williams-Kolonne und viscosimetrische und streulichtphotometrische Messungen.

Mittleres Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Molekülkonfiguration lassen sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen steuern.

[7] Vgl. K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler u. H. D. Hermann, *Kunststoffe* 54, 410 (1964).

[8] E. F. Engel (Marl), 3rd International Synthetic Rubber Symposium, London, 13.–15. Oktober 1964.