

Über Polyvinyl-acetylacetate

Von Prof. Dr. phil., Dr. Ing. e. h., Dr. rer. nat. h. c. H. STAUDINGER und Dr. M. HÄBERLE*)

365. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen**)

Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie Freiburg i. Br.

Am Polyvinyl-acetylacetat wird gezeigt, wie geringe Differenzen in der Konstitution der Ausgangsprodukte das Verhalten damit hergestellter Kunststoffe wesentlich beeinflussen. Verschieden vorbehandelte Polyvinylalkohole führen keineswegs zu polymereinheitlichen Verbindungen. Unter geeigneten Bedingungen können sich die Polyvinyl-acetylacetate molekular lösen und die reaktionsfähigen Gruppen reagieren dann gleich den reaktionsfähigen Gruppen niedermolekularer Acetessigester.

Zur Polymereinheitlichkeit von Kunststoffen

In den zahlreichen, in den letzten Jahren erschienenen Büchern und Schriften über Kunststoffe geht man jetzt stets von der Annahme aus, daß diese makromolekular gebaut sind. Dies trifft auch in den meisten Fällen zu. Sichere Aussagen über den makromolekularen Bau und über die Größe der Makromolekeln lassen sich aber nur bei solchen makromolekularen Stoffen machen, die ohne Veränderung in Lösung gebracht werden können, da auf diesem Gebiet, ebenso wie auch in der niedermolekularen organischen Chemie, nur in Lösung die Größe der Molekeln bestimmt werden kann. Da die wertvollen Eigenschaften der Kunststoffe von der Größe und der Gestalt der Makromolekeln abhängen, ist man bemüht, die einschlägigen Bestimmungsmethoden, z. B. die osmotische Methode, auszugestalten und zu vereinfachen¹⁾. Die Lichtstreuungsmethode und alle anderen Methoden zur direkten Bestimmung der Teilchengröße sind zeitraubend, so daß sie von der Technik zu einer raschen Bestimmung der Molekulargewichte bzw. der Polymerisationsgrade der Kunststoffe nicht verwandt werden können. Die einfachste Methode hierzu benützt die Zusammenhänge zwischen der Größe und der Gestalt der Makromolekeln und der Viskosität ihrer Lösungen.

Bei Durchsicht der Literatur erkennt man, daß vielfach bei ein und demselben Kunststoff keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten werden. Beispielsweise ändern sich bei den Fraktionen eines technischen Polyvinylchlorids die Viskositätszahlen proportional mit dem Molekulargewicht, während bei einem anderen Präparat diese beiden Größen nur in funktioneller Beziehung stehen²⁾, wie schon früher von J. Schneiders³⁾ gefunden wurde. Diese Präparate unterscheiden sich auch in anderer Hinsicht, so daß anzunehmen ist, daß sie nicht vollkommen gleichen Bau besitzen, also nicht polymereinheitlich sind.

Die Erforschung der Zusammenhänge zwischen spezifischer Viskosität und Molekulargewicht der gelösten Verbindung setzt voraus, daß in Lösung die Kolloidteilchen die Molekeln selbst und nicht etwa Assoziationen sind, wie das häufig der Fall ist. Eine weitere Voraussetzung ist vor allem, daß die verschiedenen Vertreter eines Stoffes auch tatsächlich den gleichen Bau haben, also daß diese Verbindungen polymereinheitlich sind⁴⁾. Bei der Untersuchung der Polyvinyl-acetylacetate wurde festgestellt, daß geringe Unterschiede im Bau des Ausgangsmaterials, der Polyvinylalkohole, das Verhalten dieser Polyvinyl-acetylacetate ganz wesentlich beeinflussen können.

Zum Aufbau der Polyvinyl-acetylacetate

Polyvinyl-acetylacetate lassen sich leicht durch Einwirkung von Diketen auf Polyvinylalkohole bei Gegenwart von Eisessig als Verdünnungsmittel unter Zusatz von Katalysatoren, wie Natriumacetat, gewinnen. Bei der Reaktion löst sich der suspendierte Polyvinylalkohol und es können so 10 bis 50proz. Lösungen dieses neuen Esters erhalten werden⁵⁾. Diese Polyvinyl-acetylacetate sind zähe Massen von relativ niederem Erweichungspunkt; ihre Löslichkeit ist ähnlich der der Polyvinylacetate. Das Arbeiten mit diesen Acetessigsäure-Derivaten ist dadurch erschwert, daß die Ester nach völligem Trocknen in einen schwer löslichen Zustand übergehen. Es tritt dabei keine Hauptvalenzvernetzung der Fadenmolekeln ein, denn die Polyvinyl-acetylacetate lösen sich in diesem Zustand wieder in konzentrierten wässrigen Lösungen von Magnesiumperchlorat⁶⁾, und können daraus wieder in löslicher Form ausgefällt werden.

Dagegen gehen die Polyvinyl-acetylacetate durch Zusatz von basischen Katalysatoren, wie Triäthylamin, zu 4 bis 5proz. Lösungen in Tetrahydrofuran leicht in vernetzte Produkte über, die sich weder in organischen Lösungsmitteln, noch in Magnesiumperchlorat lösen. Die Geschwindigkeit der Vernetzung läßt sich am Anstieg der Viskosität ihrer Lösung nach Zusatz von Triäthylamin verfolgen. An verschiedenen Präparaten wurde die Vernetzungsdauer bestimmt, also die Zeit, die bis zum Übergang in den gelatinisierten Zustand notwendig ist. Dabei fiel auf, daß Polyvinylalkohole verschiedener Vorbehandlung Polyvinyl-acetylacetate verschiedener Vernetzungsdauer liefern. Reduziert man einen solchen Polyvinylalkohol vor der Umsetzung mit Diketen katalytisch mit Wasserstoff und Platin, so ist daraus hergestelltes Polyvinyl-acetylacetat gegen Vernetzung mit Triäthylamin viel beständiger, als Acetylacetat aus unvorbehandeltem Polyvinylalkohol. Demnach beruht die Vernetzung der Polyvinyl-acetylacetat-Ketten in Anwesenheit von Triäthylamin auf einer Kondensation der Aldehyd-Endgruppen der Ketten mit den Acetylacetat-Resten anderer Ketten. Zu dieser Überlegung wurden wir veranlaßt durch die Arbeit von C. S. Marvel und G. E. Inskeep⁷⁾, die durch Behandeln von Polyvinylalkoholen mit Dinitro-phenylhydrazin in ihnen Aldehyd-Endgruppen nachwies.

Also sind Polyvinylalkohole verschiedener Vorbehandlung nicht völlig identisch, und die prozentual sehr geringfügige Menge der Aldehyd-Endgruppen ruft wesentliche

*) Auszug aus der Dissertat. M. Häberle, Freiburg/Br. 1952. Erscheint ausführlich in „Makromol. Chem.“ Bd. IX.

**) 364. Mittell., vgl. F. Wiloth, Kautschuk u. Asbest 1952 (im Druck).

1) Vgl. H. Hellfritz, Makromol. Chem. 7, 184 [1951].

2) Vgl. demnächst in „Makromol. Chem.“ Bd. IX erscheinende Veröffentlichung von H. Staudinger u. M. Häberle.

3) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 [1939]; s. a. J. Hengstenberg, diese Ztschr. 62, 26 [1950].

4) Vgl. dazu H. Staudinger, diese Ztschr. 64, 149 [1952].

5) Nach Abschluß der Untersuchungen wurde uns das US-Patent Nr. 2536890 v. 2. Jan. 1951 bekannt, in dem ebenfalls die Herstellung dieser Ester beschrieben wird, und zwar in Dimethylformamid als Lösungsmittel. Das oben skizzierte Verfahren ist zur Herstellung der Ester einfacher, als das in dem US-Patent beschriebene.

6) Vgl. die Arbeit von A. Dobry, Bull. Soc. chim. France (5), 3, 312 [1936], in der Magnesiumperchlorat als Lösungsmittel für Celluloseacetate beschrieben wird.

7) C. S. Marvel u. G. E. Inskeep, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1710 [1943].

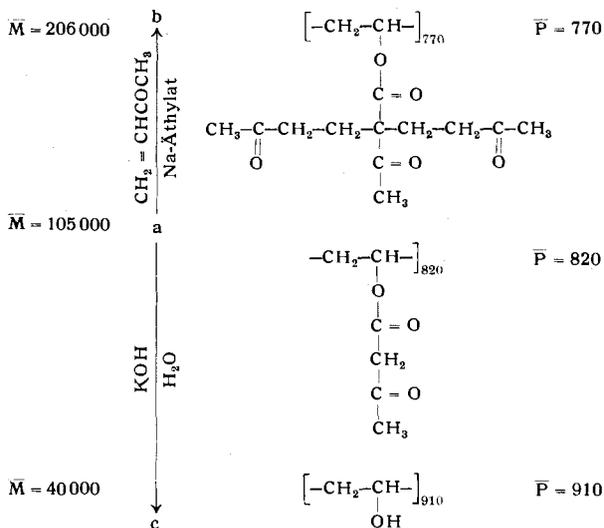
Unterschiede im Verhalten der daraus hergestellten Polyvinyl-acetylacetate hervor. Polyvinyl-acetylacetate aus verschieden vorbehandelten Polyvinylalkoholen sind also keine polymereinheitlichen Verbindungen; dabei zeigen sie aber in ihren physikalischen Eigenschaften und vielen sonstigen Reaktionen keine Unterschiede. Unterschiedlich ist lediglich die Schnelligkeit der Vernetzung.

Es wurde an diesen Polyvinylacetylacetaten eine größere Reihe von Umsetzungen vorgenommen, die für niedermolekulare Acetessigester charakteristisch sind, so mit Phenylhydrazin, Anilin usw. Diese verlaufen nicht quantitativ. Vielmehr scheiden sich dabei die Reaktionsprodukte unlöslich aus und können nicht weiter gereinigt werden. Nur durch Behandeln mit Ammoniak ließen sich Polyvinyl-acetylacetate in lösliche Polyvinyl-aminocrotonate überführen. Ob die Umsetzung dabei polymeranalog verläuft konnte nicht festgestellt werden.

Besonders glatt lassen sich die Polyvinyl-acetylacetate mit zwei Molekeln Methyl-vinylketon in ein Reaktionsprodukt nebenstehender Konstitution überführen.

Diese Reaktion verläuft polymeranalog, wie durch osmotische Bestimmung nachgewiesen wurde. Aus einem Polyvinyl-acetylacetat vom Polymerisationsgrad \bar{P} 820 wurde ein Umsetzungsprodukt erhalten, das annähernd den gleichen Polymerisationsgrad \bar{P} 770 besitzt. Das beweist einmal, daß die Polyvinyl-acetylacetate in Tetrahydrofuran molekular gelöst vorliegen und nicht etwa Assoziationen vorhanden sind, die sich infolge der vielen Acetylacetat-Gruppen bilden könnten, wie z. B. im getrockneten Zustand. Weiter ist durch diese polymeranaloge Umsetzung der Nachweis geführt, daß sich die zahlreichen reaktionsfähigen Gruppen einer Makromolekel unter geeigneten Bedingungen

wie eine oder zwei reaktionsfähige Gruppen eines niedermolekularen Stoffes umsetzen, auch wenn die Umsetzung zu recht komplizierten Reaktionsprodukten führt. Bei der Reaktion des erwähnten Polyvinyl-acetylacetats mit zwei Mol Methyl-vinylketon reagieren ungefähr 800 Acetylacetat-Reste, ohne daß die Größe des Makroradikals verändert wird. Dies ist ein Beispiel dafür, daß zwischen den



Makroradikalen und den Radikalen niedermolekularer Verbindungen (im Sinne *Liebigs*) kein prinzipieller Unterschied besteht. Man kann also an Makromolekeln gleichartige Umsetzungen vornehmen, wie bei niedermolekularen Stoffen.

Eingeg. am 1. September 1952 [A 453]

Über Fluor-Kunststoffe

Von Dr. O. HORN und Dr. W. STARCK, Höchst

Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Die äußerst stabile Bindung des Fluors in Fluorkohlenstoffen ist der Anlaß der vortrefflichen Chemikalienbeständigkeit von Fluorkohlenstoff-Polymerisaten. Technisch ist besonders die Darstellung von Polytetrafluor-äthylen und Polytrifluor-monochlor-äthylen (Hostaflon*) wichtig geworden*). Die Polymerisation von Tetrafluoräthylen bzw. Trifluor-chloräthylen gelingt unter Druck bei Sauerstoff-Ausschluß durch Peroxyd-Katalyse.

Die Chemie der Fluor-Verbindungen hatte lange Zeit kein allzu großes Interesse. Es waren in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts in Frankreich *Henry Moissan*, vor etwa 30 Jahren in Deutschland *Otto Ruff* und in Belgien *F. Swarts* und seit etwa 20 Jahren in den Vereinigten Staaten *T. Midgely* und *A. L. Henne*, die die Chemie des Fluors etwas mehr in den Mittelpunkt der Betrachtungen rückten. Seit dieser Zeit hat sich die Fluor-Chemie, und speziell die der organischen Fluor-Verbindungen, relativ schnell und in beträchtlichem Ausmaß entwickelt. Die Chemie der Fluor-Kunststoffe ist dagegen erst neueren Datums und deshalb erst im Anfang ihrer Entwicklung.

Die ersten in technischem Ausmaß erzeugten organischen Fluor-Verbindungen waren F- und Cl-haltige Methan- und Äthan-Derivate. Es ist das Verdienst der Kinetik Chemicals Inc. und der Frigidaire Co., solche Verbindungen fabrikatorisch dargestellt und ihren Wert als Sicherheits-Kältemittel erkannt zu haben. In USA sind derartige Produkte als „Freone“ und in Deutschland, und hier bei den Farbwerken Hoechst, als „Frigene“ im Handel.

* Vgl. auch Chem.-Ing.-Technik, G. Schulz: „Polytrifluorchlor-äthylen im chemischen Apparatebau“; 24, 544 [1952].

Polymerisierbare Fluor-Verbindungen

Seit nunmehr bald 20 Jahren ist die Herstellung fluorhaltiger Äthylene und ihre Polymerisationsmöglichkeit bekannt. So wurden 1934 von *F. Schloffer* und *O. Scherer* bei den Farbwerken Hoechst¹⁾ erstmals die leichte Polymerisationsfähigkeit Cl- und F-haltiger Äthylene und die spezifischen Eigenschaften der Polymerisate erkannt. Zwischen dieser Beobachtung im Laboratorium und der technischen Herstellung fluorhaltiger Kunststoffe liegt ein langer Weg. Die Entwicklung der Fluor-Kunststoffe wäre sicher nicht so schnell vorwärtsgegangen, wenn man sich nicht während des Krieges in USA auf der Suche nach hoch-chemikalienbeständigen Apparatebaustoffen für die Isotopentrennung bei der Atomforschung des Polytetrafluor-äthylens und des Polytrifluor-monochlor-äthylens erinnert hätte.

Die Einführung von Fluor in die Molekel verleiht den Polymerisationsprodukten jene spezifischen Eigenschaften, die sie chemisch so widerstandsfähig und deshalb anwendungstechnisch so interessant erscheinen lassen.

¹⁾ DRP. 677071 vom 6. 10. 1934.