

Zur Polymerisation ungesättigter Dioxolane

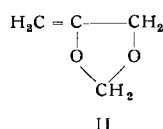
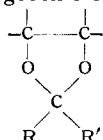
von Dr.-Ing. HANS ORTH, Troisdorf*)

Wissenschaftliches Laboratorium der Dynamit A.-G.

Nach einer Definition des Begriffes Dioxolan wird das Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen, soweit sie durch eine oder mehrere, semicyclisch gebundene Doppelbindungen charakterisiert sind, besprochen. An Beispielen ein- und zweifach ungesättigter Vertreter wird gezeigt, daß die Polymerisation als kryptokationische Reaktion anzusprechen und in die Reihe der Ionenkettenpolymerisationen einzuordnen ist. Die wichtigsten Eigenschaften der Polymerisate sowie verschiedener Mischpolymerisate werden mitgeteilt und auch das physikalische Verhalten der Produkte hinsichtlich ihrer technischen Verwendbarkeit wird kurz gestreift.

Nomenklatur und historische Entwicklung

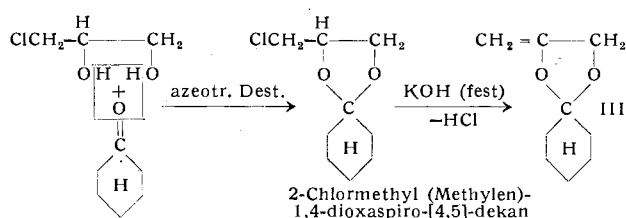
Mit dem Namen Dioxolane, oder genauer 1,3-Dioxolane, belegte man, vorwiegend im angelsächsischen Schrifttum¹⁾, die auf verschiedenen Wegen zugänglichen pentacyclischen Acetale und Ketale von 1,2-Alkylenglykolen, die sich in der allgemeinsten Form durch folgenden Ausdruck (I) wiedergeben lassen:



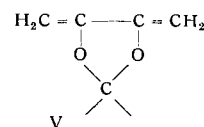
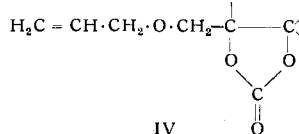
R und R' können sowohl Wasserstoff als auch andere Reste der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Reihe sein, je nachdem, ob Aldehyde oder Ketone dieser oder jener Gruppe als Oxo-Komponenten bei der Acetalisierung Verwendung finden. Gemeinsam ist jedoch allen hier interessierenden Vertretern, daß sie in den korrespondierenden $\beta(4,5)$ -Stellungen mindestens eine semicyclisch gebundene Doppelbindung tragen, die sie befähigt, unter bestimmten, noch näher zu erörternden Bedingungen eine Polymerisation einzugehen. Als einfachstes Beispiel sei das 4-Methylen-1,3-dioxolan angeführt, das man, wie II zeigt, als Formaldehyd-acetal des Propen(1)-diol(2,3) auffassen kann.

Im Zuge unserer Arbeiten über die Additionsfähigkeit des Spiro-[3,3]-2,5-dioxaheptans gegenüber Polyoxo-Verbindungen sowie mehrfach ungesättigter cyclischer Acetale mit ungesättigter Bindung in Allyliden-Gruppierung gegenüber Polyalkoholen²⁾ studierten wir vor Jahren bereits das Verhalten eines Ketals mit semicyclischer Doppelbindung bei der Polymerisation³⁾. Es war das Cyclohexylyliden-ketal des genannten Propen(1)-diol(2,3), der Enolform des Acetols. Die Verbindung ist analog zu einem von H. O. L. Fischer, E. Baer und L. Feldmann angegebenen Verfahren^{4, 5)} sehr leicht durch Umsetzung des Glycerin- α -monochlorhydrins mit Cyclohexanon zugänglich.

Dabei entsteht über die isolierte Zwischenstufe des Chlorpropylen-ketals durch Erhitzen desselben mit fixen Alkalien unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das ungesättigte Ketal III, $Kp_{12} = 71-73^\circ$, in einer Ausbeute von etwa 75–80% d.Th.⁵⁾.



Daß wir uns bei den ersten Polymerisationsversuchen mit diesem Ketal der Peroxyde und verschiedener Redoxkontakte als Aktivierungsmittel bedienten, war zweifellos ein Fehlgriff. Vor allem dann, wenn man sich an das Verhalten der einigermaßen vergleichbaren Vinyläther und cyclischen Enoläther erinnert⁶⁾. Wir haben daher sehr bald diese Katalysatoren durch die bekannten Komplexverbindungen des Borfluorids, wie Borfluorid-dihydrat und Borfluorid-ätherat, ersetzt. Die Polymerisation sprang unverzüglich an; die Eigenschaften der meist dunkel gefärbten Polymerisate waren jedoch nicht gerade verlockend. Längere Zeit bearbeiteten wir dann die Addition polyfunktioneller Verbindungen, vornehmlich der Polyalkohole, an die genannten cyclischen Acetale mit ungesättigter Bindung in Allyliden-Gruppierung. Etwa Ende 1950 wurde uns bekannt, daß in USA bereits zu früherem Zeitpunkt die Polymerisation ungesättigter Dioxolane zum Gegenstand mehrerer Patente gemacht worden war. Teils befinden sie sich im Besitz von Du Pont⁷⁾, teils von der Cyanamid Comp.⁸⁾, teils auch von der Eastman Kodak Comp.⁹⁾. Einige der Patente seien hier übergegangen. Sie behandeln die Aufspaltung gesättigter 1,3-Dioxolane⁷⁾ oder die Polymerisation und Mischpolymerisation von Dioxolanen⁸⁾, die durch eine Keto-Gruppe in 2-Stellung und ungesättigte Bindung in Allyläther-Gruppierung charakterisiert sind (IV):



Ausbeuten sind dabei meist nahezu quantitativ. Für die Weiterverarbeitung auf das jeweilige ungesättigte Dioxolan ist die Isolierung des halogenierten Acetals bzw. Ketals häufig nicht erforderlich, vielmehr kann man sogleich, nach Entfernung des Schleppmittels, das Rohprodukt der Alkalibehandlung unterwerfen.

⁶⁾ Auf das Verhalten der Ketenacetale mit ringförmiger Struktur wird noch in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein.

⁷⁾ Vgl. AP. 2394862 v. 29. 5. 1942.

⁸⁾ Vgl. AP. 2522680 v. 20. 7. 1949.

⁹⁾ Vgl. AP. 2415638 v. 15. 8. 1942 sowie AP. 2382640 v. 8. 9. 1943.

*) Vorgetr. auf der Tagung der Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ der GDCh am 23. Mai 1952 in Frankfurt/M.

¹⁾ Vgl. A. M. Patterson u. L. T. Capell: The Ring index, Reinhold Publishing Corporation 1940, S. 43. — In der deutschen Literatur gab man bislang der mehr umschreibenden Ausdrucksweise wohl den Vorzug und bezeichnete demnach den einfachsten Vertreter der Reihe, das 1,3-Dioxolan, als Äthylen-methylen-dioxyd bzw. Formaldehyd-äthylen-acetal bzw. Glykol-methylenäther und das homologe 2-Methyl-1,3-dioxolan als Äthylen-äthyliden-dioxyd bzw. Acetaldehyd-äthylen-acetal bzw. Glykol-äthyliden-äther u.s.f. Vgl. u. a. Beilstein XIX, S. 2 und XIX, 1. Erg.-Bd. S. 609ff.

²⁾ Vgl. Kunststoffe 41, 454 [1951].

³⁾ Unveröffentlicht.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1732 [1930].

⁵⁾ Abweichend von der früheren Arbeitsweise und den uns erst später bekannt gewordenen Angaben im A. P. 2415638 vom 15. 8. 1942 haben wir uns bei der Acetalisierung hier und in zahlreichen anderen Fällen der azeotropen Destillation in Gegenwart saurer Kontakte, meist Benzol- oder Toluolsulfonsäure, bedient, wobei als Schleppmittel für das Reaktionswasser entweder Aromaten oder verschiedentlich auch niedere Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wie Petroläther, Verwendung fanden. Die

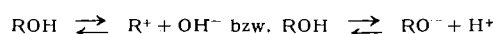
Anders verhält es sich jedoch mit einem Patent der *Firestone, Tire and Rubber Comp.*¹⁰⁾. Es berührt unser heutiges Thema eng. Das Wesentliche dieses Erfindungsgedankens ist:

Ungesättigte Dioxolane des Formeltyps V lassen sich entweder als solche oder im Gemisch mit anderen Vinyl-Verbindungen, wie Vinylhalogeniden, Vinylestern oder entsprechenden Nitrilen in harzartige Produkte überführen, wenn man sie in Gegenwart geeigneter Katalysatoren der Polymerisation oder Mischpolymerisation unterwirft. Als Katalysatoren werden solche des *Friedel-Crafts*-Typs genannt, u. a. SnCl_4 , AlCl_3 , CdCl_2 und ZnCl_2 , die in Mengen bis zu 2,5 %, bezogen auf das Monomere, angewendet werden. Die erhaltlichen Polymerisate sollen, je nach Metallsalz, gelbliche, meist aber rötlich-braun gefärbte, zähe Massen darstellen, die als Plastiziermittel und Zusätze für andere Harze empfohlen werden. Bei dem einfachst gebauten Formaldehydaacetal (vgl. II) wird die Polymerisationsdauer bei 2 % Katalysatorzusatz mit 18–20 h angegeben und das erhaltliche Polymerisat als klares, weiches Produkt beschrieben. Das zweifach ungesättigte Acetal der schematisierten Formel V mit Methylengruppe in 2-Stellung, also auf Basis von Formaldehyd als Oxokomponente, soll außerdem bei vierstündiger Belichtung mit kurzwelligem Licht zu einem harten Harz polymerisieren.

Bei näherem Studium dieses Patenten fiel uns auf: Einmal bediente man sich bei den Katalysatoren nicht der Mitwirkung sog. Kokatalysatoren, da doch bekannt ist, daß diese sich bei Verbindungen vom Vinyläther-Typ, mit welchen die ungesättigten Dioxolane der geschilderten Art ja viel Ähnlichkeit haben, durch eine besondere Aktivität auszeichnen¹¹⁾. Zweitens griff man, mit Ausnahme des unter V wiedergegebenen zweifach ungesättigten Dioxolans, das bei der Lichtpolymerisation allmählich zu einem härteren Produkt führen soll, für die Gewinnung härterer Polymerisate stets zur Mischpolymerisation mit Vinyl-Verbindungen, z. B. dem Acrylnitril. Dabei wurden wiederum als Katalysatoren Peroxyde, bis zu 1,5 %, bezogen auf das Monomergemisch, verwendet. Gerade diese mußten aber auf Verbindungen vom Typ der Dioxolane besonders schlecht ansprechen. Es sei hier nur auf die Arbeiten von *F. R. Mayo*¹²⁾ sowie jene von *F. C. Foster*¹³⁾ über die Polymerisation von Monomerenpaaren verwiesen, deren eine Komponente nach dem Radikalmechanismus und deren andere nach dem Ionenkettenmechanismus polymerisiert. Merkwürdig schien endlich, daß ausschließlich von dem zweifach ungesättigten cyclischen Acetal die Rede ist, obschon sich in den Ausführungsbeispielen fast ausschließlich einfach ungesättigte Vertreter finden. Unsere Nachprüfung verschiedenster Beispiele ließ nun hinsichtlich der Polymerisationsfähigkeit von Gemischen aus ungesättigten Dioxolanen und üblichen Vinyl-Verbindungen (Methylmethacrylat oder Acrylnitril) — übereinstimmend mit unserer Annahme — erkennen, daß solche Gemische auf Peroxyde, soweit es wenigstens das Dioxolan betrifft, anscheinend sehr schlecht ansprechen. Indessen zeigte sich, daß Zinkchlorid, in Anteilen von 2–2,5 % bei Anwendung auf das schon eingangs erwähnte Cyclohexylidenketal des Propendiols, bei 20–24stündigem Schütteln des Monomeren mit dem Salz in der Tat eine Polymerisation auszulösen vermag. Jedenfalls führt das Ketal unter diesen Bedingungen bei allmählich zunehmender Viskosität, aber kaum merklicher Temperatursteigerung, zu einem sehr hellen bis wasserklaren Polymerisat von weichharzartigem Charakter, das nur an jenen

Stellen, wo das im Monomeren natürlich unlösliche Salz zusammenklumpte, eine Verfärbung nach gelb bis dunkelorange zeigte.

Es schien daher naheliegend, als Beschleuniger eine geeignete Komplexverbindung des Zinkchlorids zu verwenden. Wir wählten als erstes eine konzentrierte, etwa 25proz. Lösung von Zinkchlorid in absolutem Alkohol. Aus den Arbeiten *Meerweins* über Ansolvo- und Hydroxosäuren ist bekannt, daß man Metallhalogenide von Carbinolen, z. B. also die Chlorzink-Verbindungen der Alkohole, als die Ester der Hydroxosäuren mit der Formel: $[\text{Zn}^{\text{Cl}_2}_{\text{OH}}]^- \text{R}^+$ auffassen kann, wobei der freien Säure der Formelausdruck: $[\text{Zn}^{\text{Cl}_2}_{\text{OH}}]^- \text{H}^+$ zukommt. Da die konzentriert alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen sauer reagieren, ist für diesen Fall das Vorhandensein von Alkoxosäuren: $[\text{Zn}^{\text{Cl}_2}_{\text{OR}}]^- \text{H}^+$ anzunehmen, wobei die gegebenen Formulierungen den beiden Ionisationsmöglichkeiten der Alkohole:



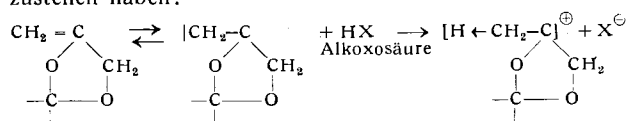
entsprechen. Welche der Formeln im Einzelfall vorkommt, hängt von der Natur des Alkohols ab¹⁴⁾.

Da also Zinkchlorid in fester Form, wenngleich in Mengen von 2 bis 2,5 %, eine Polymerisation auszulösen vermochte, mußte eine Alkoxosäure dieses Salzes dies noch viel eher tun. Zudem bestand hierbei der Vorteil, daß sich das Salz in Lösung befand und sehr wahrscheinlich homogene Polymerisate zu erhalten waren.

Der erste Versuch, bei dem als Monomeres wiederum das mehrfach erwähnte Ketal aus dem Propendiol und Cyclohexanon benutzt wurde, bestätigte diese Auffassung eindeutig. Versetzt man das Ketal mit 0,2 % einer 25proz. Lösung von Zinkchlorid in absolutem Alkohol, entsprechend 0,05 % an festem Metallsalz (das ist etwa $\frac{1}{50}$ der in dem bereits zitierten¹⁰⁾ amerikanischen Patent angegebenen Katalysatormenge), so beobachtet man folgendes: Nach wenigen Sekunden oder Minuten, je nach Starttemperatur, springt die Polymerisation unter sofortiger Entfärbung des meist gelblichen Monomeren¹⁵⁾, vorübergehender Trübung und raschem Ansteigen der Temperatur an. Die frei werdende Polymerisationswärme ist so groß, daß es zur Vermeidung eines „Durchgehens“ erforderlich ist, die Reaktion durch äußere Kühlung zu mäßigen. Anderenfalls steigt die Temperatur rasch auf 60, 80, 120° oder noch höher, wobei u. U. sogar völlige Verkohlung eintritt. Dies ist beispielsweise auch dann der Fall, wenn man die Konzentration des Katalysators auf das Doppelte bis Dreifache erhöht.

Zur Theorie des Polymerisationsablaufes

Somit stand eindeutig fest, daß die Polymerisation ungesättigter Dioxolane in die Reihe der Ionenkettenpolymerisation im weiteren Sinne einzuordnen ist, und daß es sich — in der *Meerweinschen* Interpretation — um einen kryptokationischen Reaktionsmechanismus im engeren Sinne handelt¹⁶⁾. Man wird sich hiernach den Polymerisationsstart etwa im Sinne nachstehender Gleichung vorzustellen haben:



¹⁰⁾ Vgl. AP. 2445 733 v. 21. 7. 1945.

¹¹⁾ Vgl. u. a. *D. D. Eley, A. W. Richards*, *Trans Faraday Soc.* 46, 425 [1949] sowie *C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, M. McKinley*, *Ind. Engng. Chem.* 39, 180 [1947]; *C. E. Schildknecht, S. T. Gross*, ebenda 41, 1998 [1949]; *C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. F. Gross*, ebenda 41, 2891 [1949], sowie *K. Hamann*, diese Ztschr. 63, 23 [1951].

¹²⁾ *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1594, 1600 [1944]; vgl. auch *C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings u. F. R. Mayo*, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 48 [1950].

¹³⁾ *J. Polym. Sci.* 5, 371 [1950].

¹⁴⁾ Vgl. *Liebigs Ann. Chem.* 455, 227 [1927].

¹⁵⁾ Vgl. hierzu auch Anmerkung ¹⁰⁾.

¹⁶⁾ Vgl. *K. Hamann*: „Über Ionenkettenpolymerisationen“ (diese Ztschr. 63, 231 [1951]), in welchem sich auch eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur findet.

Der erste Reaktionsschritt besteht somit in einer Polarisierung der semicyclischen, das Sauerstoff-Atom tragenden Doppelbindung durch das elektrophile, die π -Elektronen der Doppelbindung absättigende Reagenz, nämlich die Alkoxosäure, in Richtung auf ein Kation mit der oben angegebenen Grenzformulierung. Träger der Polymerisationskette ist demnach eine polarisierte Molekel oder ein Ion.

Selbstverständlich wurden, und zwar wiederum zunächst an dem Cyclohexylidenketal des Propendiols, die verschiedensten Metallsalzlösungen in Alkohol hinsichtlich ihrer Wirksamkeit geprüft. So u. a. auch alkoholische Cadmiumchlorid-Lösung, zumal Cadmiumchlorid sich bei der Polymerisation der einigermaßen vergleichbaren Ketenacetale wohl am besten bewährt hat, auch wenn deren Polymerisationsgrad relativ niedrig ist¹⁷⁾. Keines der untersuchten Metallsalze reichte in der Wirksamkeit an das Zinkchlorid heran, das zudem noch den Vorteil der hervorragenden Löslichkeit in Alkohol besitzt.

Einigermaßen vergleichbar ist nur noch das Zinn(II)-chlorid, dessen alkoholische Lösungen bei gleicher Konzentration dem Zinkchlorid in der Wirkung nicht viel nachstehen. Als mindestens ebenso aktiv erwiesen sich ferner alkoholische Lösungen von Goldtrichlorid und Platintetrachlorid, doch scheiden diese Metallsalze schon wegen ihrer Neigung zur Verfärbung der Polymerisate aus.

Andererseits haben wir nun auch die verschiedensten Carbinole geprüft, wobei sich zeigte, daß beispielsweise eine gleich konzentrierte methanolische Lösung von Zinkchlorid viel schwächer und auch die wohl definierten Verbindungen des Zinkchlorids mit Borneol¹⁸⁾ erheblich träger

in der Wirkung waren. Für die drei Alkohole, Methanol, Äthanol und Butanol ist dies in Bild 1 dargestellt, während Bild 2 den Polymerisationsablauf in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration, wiederum am Beispiel des Cyclohexylidenketals, veranschaulicht. Auf Lösungen von Zinkchlorid in anderen polaren Lösungsmitteln, wie Eisessig, sprechen ungesättigte Dioxolane wieder besser an, wenn auch die Wirkung hier im Vergleich zu äthylalkoholischen Lösungen des Metallsalzes bei gleicher Konzentration ebenfalls zurückbleibt. Auf die sonst noch geprüften Additionsverbindungen sei hier nicht weiter eingegangen.

Soweit die Frage des geeignetsten Katalysators und dessen Wirkungsmechanismus¹⁹⁾. Ergänzend sei erwähnt, daß die Polymerisation als Ionenkettenreaktion durch Antioxydantien, wie Phenole, nicht gehemmt wird, daß sich vielmehr ein geringer Zusatz von Hydrochinon sogar vorteilhaft auswirken kann¹⁹⁾.

Ferner bietet das Arbeiten im Stickstoff-Strom gelegentlich Vorteile; nämlich dann, wenn es sich um die Vermeidung des bei aushärtbaren Produkten bisweilen auftretenden Runzeleffektes der Oberfläche handelt, der nach unseren Beobachtungen ausschließlich auf den Einfluß des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist.

Eigenschaften der Polymerisate aus einfach ungesättigten Dioxolanen

Läßt man die Polymerisation des Cyclohexylidenketals des Propendiols unterhalb 50°, aber jedenfalls nicht oberhalb dieser Grenze ablaufen, so erhält man, nachdem man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur hat stehen lassen, ein nicht mehr vergießbares, wasserklares Weichharz. Es ist in allen gebräuchlichen organischen Solventen, mit Ausnahme der niederen Alkohole, spielend löslich. Seine ausgezeichnete Löslichkeit, auch in den üblichen Lackverdünnern, gab Veranlassung, die Verträglichkeit des Polymerisates gegenüber Nitrocellulose prüfen zu lassen. Dabei ergab sich eine hervorragende Verträglichkeit, wozu weiter kommt, daß das Polymerisat auch eine gewisse lichtstabilisierende Wirkung auf das Cellulosenitrat ausübt, was theoretisch allerdings nicht ganz verständlich ist.

Nun war aber unser Ziel nicht die Gewinnung von Weichharzen auf Basis ungesättigter Dioxolane, denn was wir anstreben, waren härtbare Gießharze, die folgende Eigenschaften in sich vereinigen sollten: Die optische Klarheit des Plexiglases mit den Festigkeitswerten und elektrischen Daten der Polyätheracetale²⁰⁾ bei einer Wärmebeständigkeit und Oberflächenhärte, die nach Möglichkeit jene des Polymethacrylates und der Polyätheracetale übertreffen sollte. Zwar haben wir bei letztgenannter Körperklasse durch Einbau von Siloxan-Brücken inzwischen einen weiteren Fortschritt hinsichtlich der Wärmebeständigkeit erzielt²¹⁾, doch für einige bestimmte Anwendungszwecke war das Ergebnis immer noch nicht ganz befriedigend. Auch sollte das Material nicht die vom Polymethacrylat und noch mehr vom Polystyrol her bekannte unliebsame Spannungs- und Korrosionskorrosion aufweisen. Man versteht darunter die besonders durch flüssige oder gasförmige Stoffe ausgelöste Haarrißbildung, die meist senkrecht zur Oberfläche verläuft und sich häufig in einer, durch Kerbwirkung bedingten Festigkeitsminderung des Polymerisates auswirkt.

¹⁹⁾ Ein Zusatz von Hydrochinon (etwa 0,2–0,5 %) hat sich übrigens auch zur Stabilisierung der Monomeren bestens bewährt. Die Monomeren neigen, namentlich bei längerem Stehen, unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs gern zur Gelbfärbung. In Gegenwart von Hydrochinon aber bleiben sie auch über längere Zeiträume hinweg völlig farblos.

²⁰⁾ Vgl. Kunststoffe 41, 454 [1951] sowie diese Ztschr. 62, 113 [1950].

²¹⁾ Vgl. DBP.-Anm. D 11349 1Vc/39c v. 14. 1. 1952.

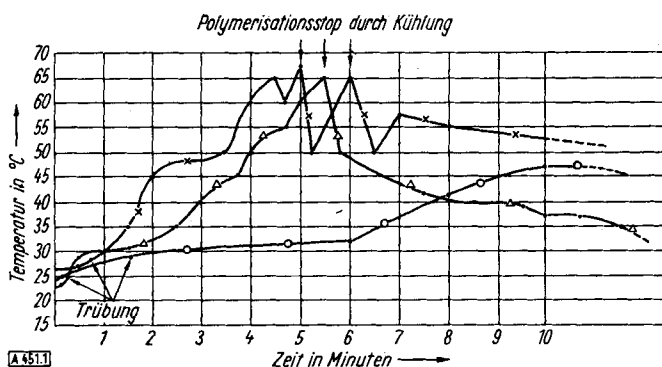


Bild 1
Zur Abhängigkeit der Katalysatorwirkung von der alkoholischen Komponente [Polymerisation des 2-Methylen-1,4-dioxaspiro (4,5)-decan]; Zeichenerklärung: x Äthylalkohol, Δ tert. Butylalkohol, o Methylalkohol (jeweils 0,1 % ZnCl_2 als 25proz. alkohol. Lösung)

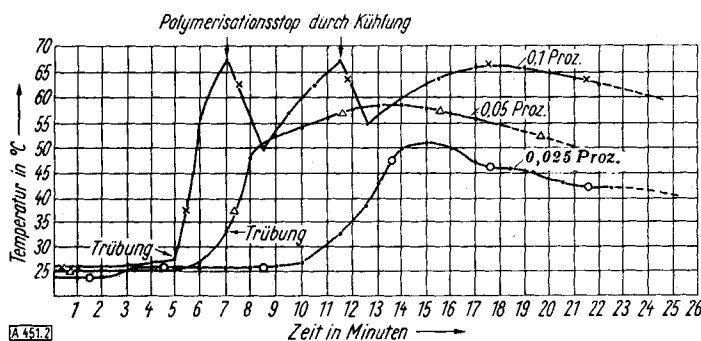


Bild 2
Polymerisationsverlauf des 2-Methylen-1,4-dioxaspiro (4,5)-decan in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration; Zeichenerklärung: x 0,1 % ZnCl_2 , Δ 0,05 % ZnCl_2 , o 0,025 % ZnCl_2 (jeweils als 25proz. alkohol. Lösung)

¹⁷⁾ Vgl. P. R. Johnson, H. M. Barnes, S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc. 62, 964 [1940]; S. M. McElvain, Chem. Rev. 45, 484 [1949].

¹⁸⁾ Vgl. H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 240 [1927] sowie H. Meerwein, Th. Bersin, Fr. Montfort u. W. Rosinsky, Schriften d. Königsberger Gelehrtengeellschaft, naturwiss. Klasse, Heft 5.

Ob das gesteckte Ziel überhaupt erreichbar sein würde, blieb vorerst noch unentschieden. Produkte auf der Basis von Polykondensaten kamen dafür jedenfalls nicht in Frage.

Die überraschend leichte Polymerisierbarkeit des einfach ungesättigten Cyclohexylidenketals in Gegenwart alkoholischer Zinkchlorid-Lösung verlockte dazu, die eingeschlagene Richtung weiter zu verfolgen²²). Immerhin besteht ja eine gewisse strukturelle Verwandtschaft zwischen Poly-dioxolanen und den Polyäther-acetalen, die sich möglicherweise günstig in der einen oder anderen Richtung auswirken konnte. Es wurde also zunächst eine große Anzahl einfach ungesättigter Dioxolane auf der Basis verschiedenster Aldehyde und Ketone auf ihr Verhalten bei der Polymerisation mit wechselnden Mengen alkoholischer Zinkchlorid-Lösung geprüft (Tabelle 1).

Einige der in Tabelle 1 wiedergegebenen Verbindungen besaßen bevorzugt theoretisches Interesse: Das Propendiolacetal des Furfurals und das entspr. Ketal des Acetessigesters. Erstere Verbindung, weil sie neben der semicyclischen Doppelbindung des Dioxolan-Ringes noch zwei weitere Doppelbindungen im Furan-Kern trägt, deren eine, in gewissem Sinne an die Doppelbindung cyclischer Enoläther erinnernd, möglicherweise gleichfalls auf Komplexverbindungen der Metallsalze unter Polymerisation ansprechen konnte. In der Tat reagiert das aus Furfural über das entspr. Chloracetal leicht erhältliche, ungesättigte Dioxolan schon in Gegenwart von Spuren alkoholischer Zinkchlorid-Lösung äußerst heftig und führt zu völlig vernetzten, dunkelbraun verfärbten Produkten. Läßt man die Polymerisation unter äußerer Kühlung ablaufen, so erhält man zunächst wohl farblose, zähe und allmählich aushärtende Polymerisate, die sich jedoch — auch beim Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre — allmählich gelb bis bräunlich färben. Daß die kernständige Doppelbindung für den stürmischen Verlauf der Polymerisation verantwortlich ist, wird u. a. dadurch bewiesen, daß das entspr. Acetal des Tetrahydrofurfuraldehyds, zugänglich über das halogenierte Acetal durch nachfolgende katalytische Hydrierung und darauffolgende Alkalispaltung, einen sehr viel trägeren Verlauf der Polymerisation

²²) Die Polymerisation ein- und mehrfach ungesättigter 1,3-Dioxolane in Gegenwart von Lösungen des Zinkchlorids und anderer Metallhalogenide in polaren Lösungsmitteln (auch solchen mit partiellen Dipolmomenten) wurde von uns am 8. 9. 1951 zum Patent angemeldet. Vgl. hierzu D 10184 IVc/39c sowie die Zusatzanmeldung D 11606 IVc/39c v. 18. 2. 1952.

unter gleichen Bedingungen zeigt. Man erhält lediglich ein schwach gelblich gefärbtes Polymerisat von ähnlichen Eigenschaften, wie sie auch das Cyclohexylidenketal des Propendiols aufweist.

Das Propendiolketal des Acetessigesters interessierte andererseits, weil durch die polare Estergruppe möglicherweise eine bei der Polymerisation gleichzeitig stattfindende Vernetzung im physikalischen Sinne eintreten konnte. Die relativ schwere Zugänglichkeit dieses ungesättigten Ketals ließ jedoch bislang ein genaueres Studium der Polymerisation noch nicht zu.

Ein völlig anderes Verhalten bei der Polymerisation zeigt ferner das in der Tabelle nicht aufgeführte 4-Methylen-1,3-dioxan. Es ist verhältnismäßig leicht durch Umsetzung von Allylchlorid mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure über das entsprechende 4-Chlormethyl-1,3-dioxan zugänglich²³), aus dem mit Alkalien wieder Chlorwasserstoff herausgespalten wird²⁴). Trotz weitgehender struktureller Ähnlichkeit mit den ungesättigten Dioxolanen — in Bezug auf die aktive Doppelbindung — spricht die Verbindung auf alkoholische Zinkchlorid-Lösungen, auch in höherer Konzentration, merkwürdigerweise nicht an²⁴).

Zweifach ungesättigte Bis-dioxolane und ihr Verhalten bei der Polymerisation

Da aushärtbare Produkte im Vordergrund unseres Interesses standen, die genannten Polymerisate aber fast durchweg mehr oder weniger weichharzartigen Charakter besitzen, gingen wir sehr bald dazu über, auch mehrfach ungesättigte Dioxolane zu untersuchen.

Das geschah bereits zu einem Zeitpunkt, zu dem sich das zitierte amerikanische Patent¹⁰) noch nicht in unseren Händen befand, wir also noch nicht wußten, daß hier ebenfalls die Polymerisation eines Diens beschrieben war. Wir haben mit diesem Dien (V), und zwar mit Methylene-Gruppe in 2-Stellung, von seiner schweren Zugänglichkeit ganz abgesehen, bislang keine guten Erfahrungen gemacht.

Das erste, zweifach ungesättigte Dioxolan, das auf seine Polymerisationsfähigkeit geprüft wurde, war das Bis-ketal aus dem Cyclohexandion-1,4 und dem nun mehrfach erwähnten Propendiol. Es enthält mithin die semicyclischen Doppelbindungen auf zwei Dioxolan-Ringe verteilt. Die Verbindung ist in ihrer Polymerisationsfreudigkeit dem

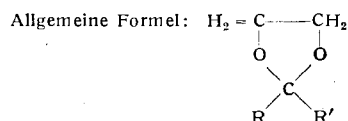
²³) C. C. Price u. L. V. Krishnamurti, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5335 [1950].

²⁴) Nach unveröffentlichten Versuchen.

Oxokomponente	Substituenten in 2-Stellung	Siedepunkt	Polymerisationstendenz (0,05 % Katalysator)	Eigenschaften des Polymerisates
Aliphatisch:				
Formaldehyd	$R \text{ u. } R' = H$	$Kp_{752} = 90-94^{\circ}$	schwach	Dünnflüssiges Weichharz
Acetaldehyd	$R = H, R' = CH_3$	$Kp_{760} = 98-99^{\circ}$	schwach	Dünnflüssiges Weichharz
Aceton	$R \text{ u. } R' = CH_3$	$Kp_{760} = 103-105^{\circ}$	mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz
Methyl-äthylketon	$R = CH_3, R' = C_2H_5$	$Kp_{1415} = 37-38^{\circ}$	mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz
Methyl-propylketon	$R = CH_3, R' = C_3H_7$			
Acrolein	$R = H, R' = CH=CH_2$		mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz, allmählich nachdunkelnd
Methyl-vinylketon	$R = CH_3, R' = CH=CH_2$	$Kp_{755} = 113-115^{\circ}$		
Methyl- α -cyanäthylketon	$R = CH_3, R' = CH(CN) \cdot CH_3$			
Acetessigester	$R = CH_3, R' = CH_2COOC_2H_5$	$Kp_{12} = 128-130^{\circ}$ (enthält noch Spuren von Halogen)	schwach	Klares Weichharz
Cycloaliphatisch:				
Cyclopentanon	$R + R' = \text{Cyclopentyliden}$	$Kp_{15-16} = 63-65^{\circ}$	stark	Weichharz
Cyclohexanon	$R + R' = \text{Cyclohexyliden}$	$Kp_{12} = 72-75^{\circ}$	stark	Weichharz
Methylcyclohexanon	$R + R' = \text{Methylcyclohexyliden}$	$Kp_{14} = 86-92^{\circ}$	stark	Nachdunkelndes Weichharz
Campher	$R + R' = \text{Camphanyliden}$	$Kp_{14} = 115-118^{\circ}$	stark	Weichharz
Araliphatisch:				
Acetophenon	$R = CH_3, R' = C_6H_5$	$Kp_{11} = 101-103^{\circ}$	schwach	Farbloses, klares Weichharz
Aromatisch:				
Benzaldehyd	$R = H, R' = C_6H_5$	$Kp_{12} = 102-104^{\circ}$	sehr stark	Hellgelbes Weichharz
Benzophenon	$R \text{ u. } R' = C_6H_5$	$Kp_{13} = 173-174^{\circ}$	mittelmäßig	Farbloses bis hellgelbes Weichharz
Heterocyclisch:				
Furfural	$R = H, R' = \text{Furyl}$	$Kp_{12} = 85-87^{\circ}$	Bereits mit 0,005 % sehr stark	Hart, jedoch allmählich vergilbend
Tetrahydro-furfuraldehyd	$R = H, R' = \text{Tetrahydrofuryl}$	$Kp_{18} = 104-106^{\circ}$	mittelmäßig	Schwach gelbliches Weichharz

Tabelle 1

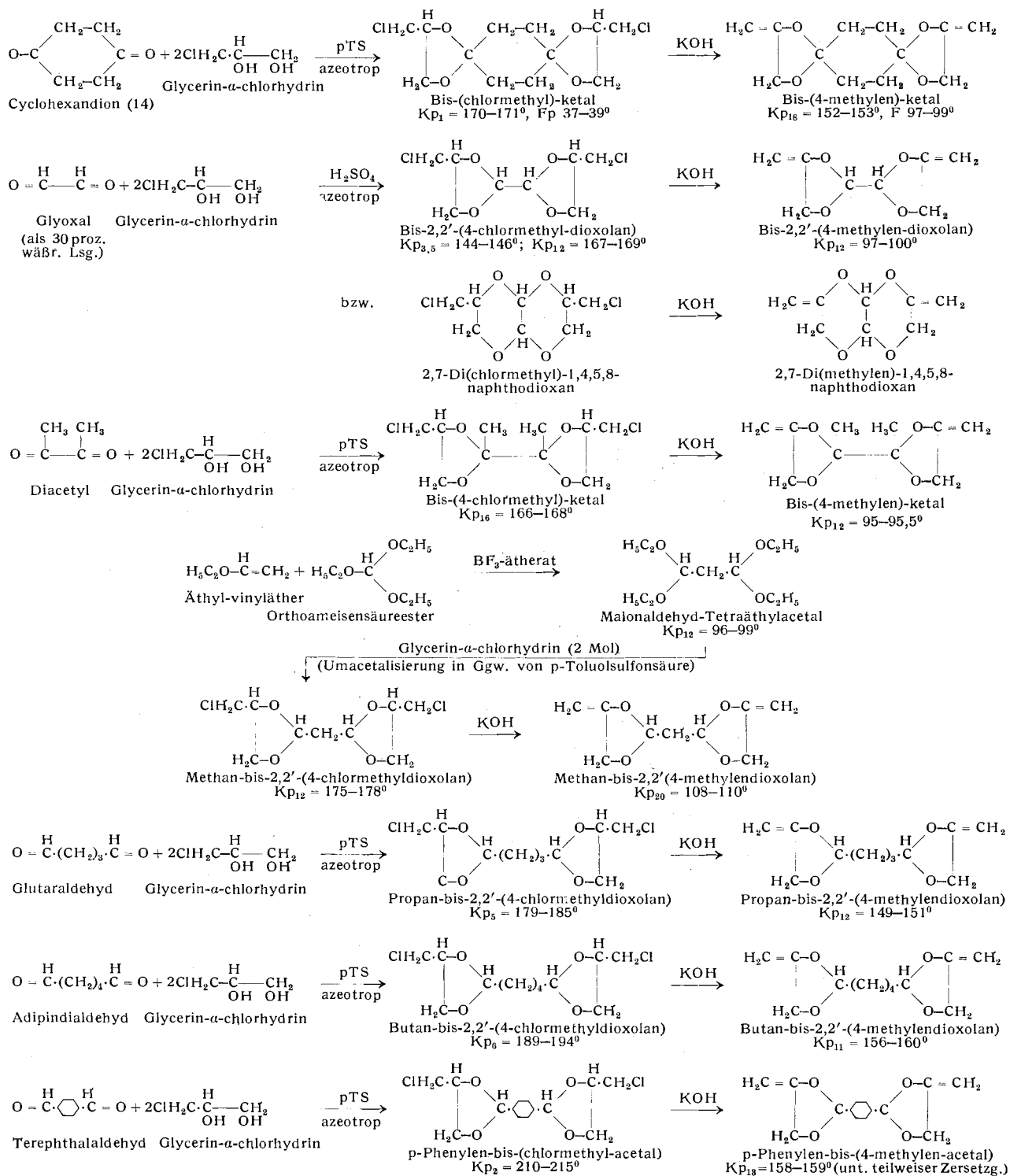
Monomere 4-Methylen-dioxolane mit verschiedenen Resten in 2-Stellung aus entsprechenden 4-Chlormethyl-dioxolanen

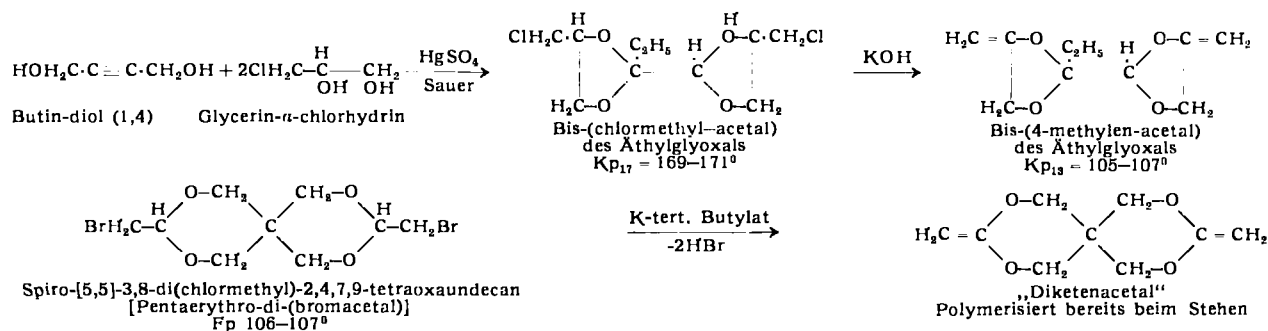


einfach ungesättigten Cyclohexylidenketal in keiner Weise unterlegen. Nachteilig ist nur der hohe Schmelzpunkt bei 97–99° (Kp 18 mm Hg 152 – 153°). Das Ketal konnte also nur in Lösung polymerisiert werden. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist das monomere Cyclohexylidenketal. Es schien also möglich, durch Einpolymerisation des Diens in das einfach ungesättigte Dioxolan, in wechselnden Anteilen, eine mehr oder weniger weitgehende Vernetzung und damit Aushärtung des Mischpolymerisates zu erreichen. Das gelang ohne Schwierigkeit, doch war das physikalische Verhalten des an sich glasklaren Polymerisates wenig ansprechend. Auch eine weitgehende Variation

des Mischungsverhältnisses der Komponenten brachte keinen Fortschritt. Wir gingen daher sehr bald zu anderen, zweifach ungesättigten Dioxolanen über und studierten zunächst das Verhalten der entsprechenden Bis-acetale des Glutar-, Adipin- und Terephthalaldehyds. Schließlich erhielten wir nach gewissen anfänglichen Schwierigkeiten bei der Herstellung auch das Bis-acetal des Glyoxals. Es ist heute in zwei Stufen mit 90–95% Ausbeute für das Bis-chlor-acetal und 75% Ausbeute für das zweifach ungesättigte Acetal bequem in beliebigen Mengen herstellbar. Daneben wurden auch noch einige andere ungesättigte Bis-dioxolane gewonnen (Tabelle 2):

Tabelle 2. Zweifach ungesättigte Bis-acetale und Bis-ketale





Auch das Bis-ketenacetal des Pentaerythrits, welches aus dem Bis-bromacetal durch Herausspalten von 2 Mol Bromwasserstoff mittels Kalium-tert.-butylat erhältlich ist, findet sich in der Tabelle 2. Die Verbindung interessierte allerdings mehr in theoretischer Hinsicht und weicht in ihrem Verhalten sowohl vom Diallylidenacetal²⁰, als auch von den Bis-dioxolanen und den Ketenacetallen offener Struktur erheblich ab.

Die Formulierung der Vorstufe des Diens aus dem Glyoxal, also des entspr. Bis-chloracetals, das in der Übersicht gleichfalls aufgeführt ist, kann nur mit gewissem Vorbehalt wiedergegeben werden. Tatsächlich ist für die cyclischen Glyoxalacetale, nach einer älteren Arbeit von J. Böeseken²⁵) noch eine zweite Formulierung, nämlich als Naphthodioxan mit cis-trans-Struktur denkbar, wie dies Bild 3 und 4 zeigen. Im Falle des Bis-chloracetals ist es jedenfalls möglich gewesen, ein Isomeres in geringer Menge zu fassen. Es

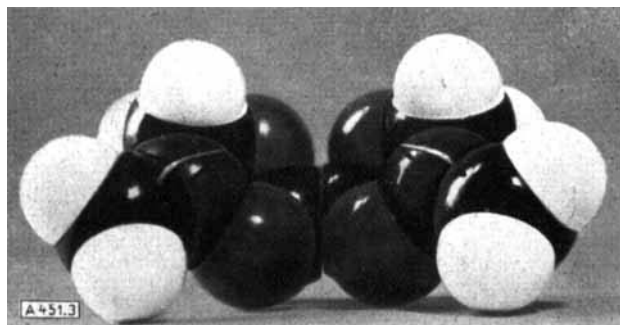


Bild 3
Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)

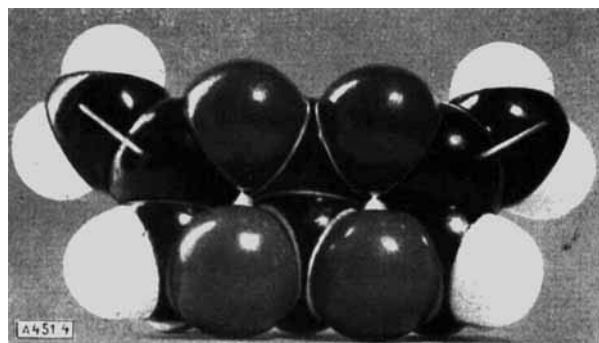


Bild 4
2,7-Di(methylen)-1,4,5,8-naphtho-dioxan

kristallisiert aus Cyclohexan in farblosen Prismen und schmilzt bei 85,5–86°, während die Hauptkomponente bei Zimmertemperatur flüssig ist (Kp 2 mm 137–142°). Daneben besteht, wie die in Tabelle 2 wiedergegebene Formel

²⁵) J. Böeseken, F. Tellegen u. P. C. Henriquez, Rec. trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931]; 54, 737 [1935]; vgl. weiter W. Baker u. F. B. Field, J. Chem. Soc. [London] 1932, 88; W. Baker u. A. Shannon, ebenda 1933, 1598, sowie M. M. Sprung u. F. O. Guenther, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1884 [1951].

zeigt, noch optische Isomerie, wie auch bei den anderen Bis-chloracetallen oder -chlorketalen zwei strukturidentische, asymmetrische Systeme gegeben sind.

Alle diese Diene wurden auf ihr Polymerisationsvermögen, jeweils mit wechselnden Anteilen alkoholischer Zinkchlorid-Lösung, geprüft. Zweifelloos die aktivsten Verbindungen unter den Bis-acetalen oder Bis-ketalen, soweit sie,

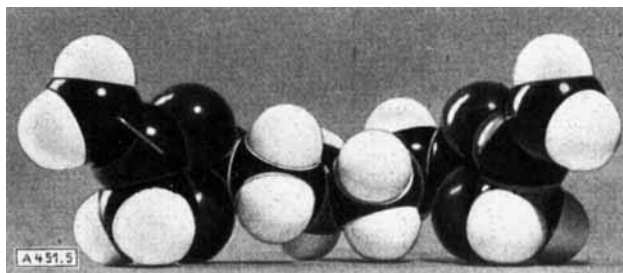


Bild 5
Butan-bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)

weil als Monomere flüssig, als solche geprüft werden konnten, stellen die Bis-dioxolane auf Basis des Glutar- und Adipindialdehyds dar. Ihre Polymerisationsfreudigkeit ist, bei konstanter Katalysatorkonzentration, dem einfach ungesättigten Cyclohexylenketal des Propendiols mindestens gleichwertig. Die trägste Verbindung der Reihe ist das Bis-propendiol-acetal des Glyoxals. Ein geringer Zusatz an Cyclohexyldienketal oder dem Bisacetal des Glutar- bzw. Adipindialdehyds erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit aber bereits merklich. In Bild 6 ist

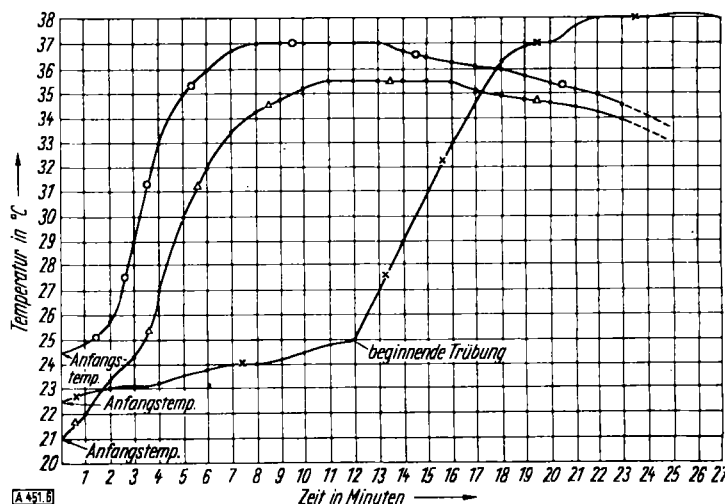


Bild 6

Zeichenerklärung: x Polymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) (mit 0,1 % Katalysator), Δ Mischpolymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) mit Propen (1)-diol (2,3)-cyclohexyldienketal im Molverhältnis 1:0,28 (mit 0,05 % Katalysator), o-Mischpolymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) mit Cyclohexandion (1,4)-bis-propendiolketal im Molverhältnis 3:1 (mit 0,05 % Katalysator)

dies für die Mischpolymerisation des Glyoxal-bis-propeniolacetals und dem einfach ungesättigten Cyclohexylidenketal des Propendiols bzw. dem zweifach ungesättigten Propendiolketal des Cyclohexandion-1,4 graphisch dargestellt. Die Bilder 7, 8 und 9 sollen veranschaulichen, wie man sich etwa den Aufbau der Polymerisate vorzustellen hat:

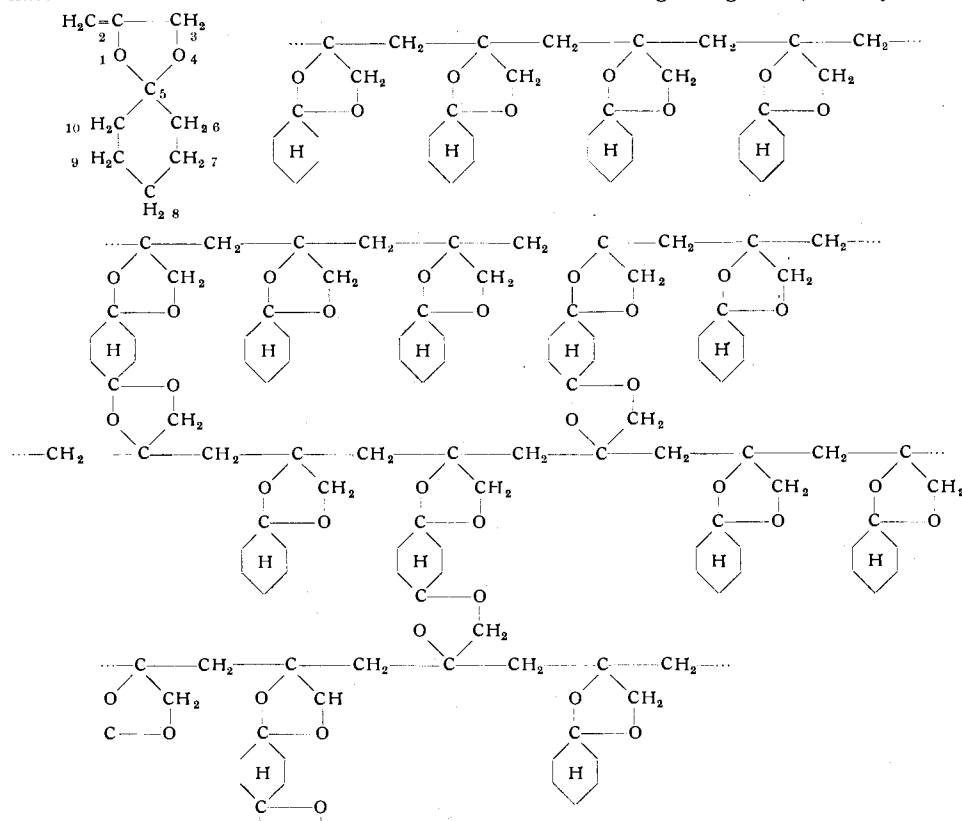


Bild 7. Poly-[2-methylen-1,4-dioxaspiro (4,5)-decan] bzw. Poly-[propen(1)-diol (2,3)-cyclohexylidenketal] und Vernetzung mit Cyclohexandion (1,4)-bis-[propen (1)-diol (2,3)-ketal]

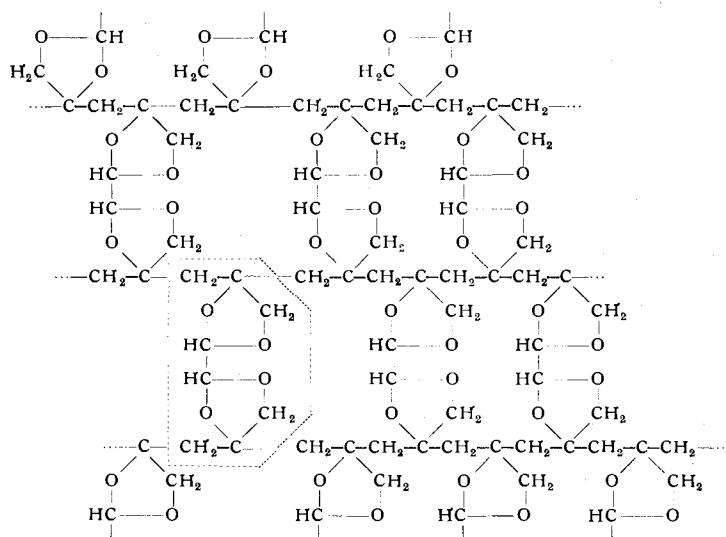


Bild 8. Poly-[Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)]

Als stark exotherme Reaktionen neigen Polymerisationsvorgänge bekanntlich dazu, sich gelegentlich in explosiver Form abzuspielen. Das haben wir auch bei der Polymerisation ein- und zweifach ungesättigter Dioxolane verschiedentlich beobachten können. Glücklicherweise trat dies allerdings nur ziemlich selten ein. Namentlich aber dann, wenn mit zu hoher Katalysatorkonzentration, z. B. 0,1 oder 0,2 % gearbeitet wurde, ohne daß rechtzeitig für entsprechende Wärmeableitung gesorgt wurde, oder

wenn sich nach Abklingen der exothermen Reaktion die Auspolymerisation bei erhöhter Temperatur unmittelbar anschloß. Auf die Deutung solcher Vorgänge einzugehen, erübrigt sich, da zahlreiche entspr. Arbeiten für andere Polymerisationsprozesse bereits vorliegen. Jedenfalls scheint auch hier die Struktur der jeweiligen Monomeren eine gewisse Rolle zu spielen.

Was nach den ersten Ergebnissen bei dem einfach ungesättigten Cyclohexylidenketal und diesem analog gebauten Verbindungen zu erreichen versucht wurde,

ist bereits angedeutet worden. Die aus zweifach ungesättigten Bis-acetalen erhältlichen Polymerisate und Mischpolymerisate stellen ausgehärtet entweder nur schwach gelbliche oder aber völlig farblose und glasklare Produkte dar, die sich durch ausgezeichnete Politur und beträchtliche Oberflächenhärte auszeichnen. Nach dem Urteil der Bearbeiter lassen sich die Polymerisate hervorragend schleifen, polieren und drehen und übertreffen in der Oberflächenhärte noch das Polymethacrylat²⁶⁾. Die Schrumpfung beim Aushärteprozeß beträgt etwa 11 %, während sich nach der bekannten Formel von F. S. Nichols und R. C. Flowers²⁷⁾ aus der Differenz der spez. Gewichte von Monomerem und Polymerem für das Dien aus dem (Glyoxal eine Schrumpfung von 10,1 % errechnet. Die relativ langsame Auspolymerisation bei 50 bis 60° C innerhalb 1 bis 3 Tagen, je nach Komponente und Komponentenverhältnis, gewährleistet völlige Blasenfreiheit der Polymerisate. Die Wärmebeständigkeit, gemessen nach *Vikat*, liegt zwischen 200 und 225° C und übertrifft damit jene des Polymethacrylates²⁸⁾. Die Lösemittel- und Wasserbeständigkeit ist, wie nicht anders zu erwarten, ausgezeichnet. Dasselbe gilt, soweit bisher geprüft,

²⁶⁾ Bislang jedoch nicht das Poly- α -chloromethacrylat („Resin C“), dessen Wärmebeständigkeit (nach *Vikat*) allerdings niedriger liegt als jene der vernetzten Polydioxolane. Indessen neigt dieses Produkt wohl mehr oder weniger zur Vergilbung, namentlich am Licht. Vgl. British Plastics 23, 147 [1950] sowie E.P. 514619 v. 10. 2. 1938 und DBP.-Anm. R 2013/39b/27 v. 12. 5. 1937 (Röhm u. Haas).

²⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 42, 292 [1950].

²⁸⁾ In Bezug auf die Wärmebeständigkeit (*Vikat*) ist die Mehrzahl der vernetzten Polydioxolane auch dem Poly- α -chlor-methacrylat überlegen.

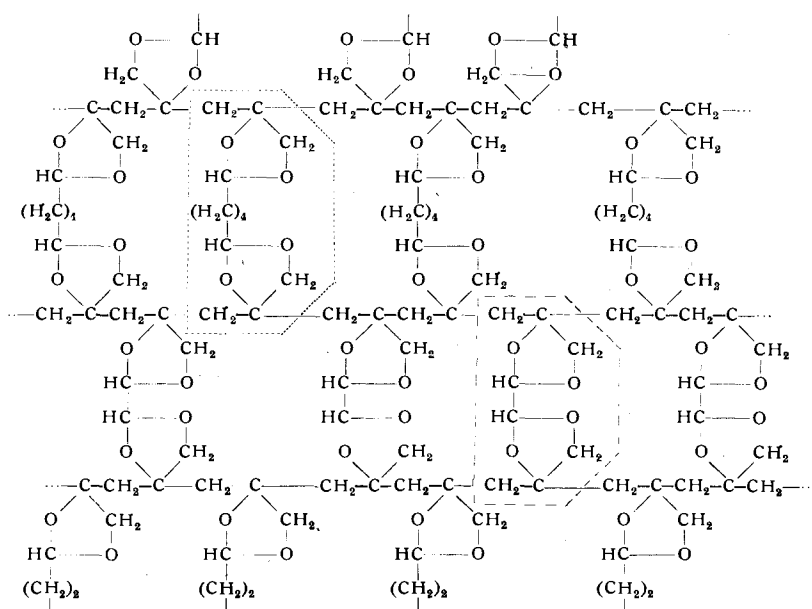


Bild 9. Mischpolymerisat aus: Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan) u. Butan-(1,4)-bis-(4-methylen-1,3-dioxolan) Molverhältnis = 1:1

für das Verhalten der Polymerisate im elektrischen Feld, was theoretisch ebenfalls vorauszusagen war. Über die einschlägigen Werte vermitteln die Tabellen 3 und 4 einen Überblick.

Was noch recht wenig befriedigt, sind Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit der Polymerisate und damit zugleich die *Martens-Zahl*. Doch sind wir in dieser Beziehung ebenfalls einen kleinen Schritt vorangekommen, der in den Tabellen zahlenmäßig noch nicht erfaßt ist. Ob jedoch die entsprechenden Daten der Polyäther-acetale, mit um etwa eine Zehnerpotenz höher liegenden Schlagzähigkeitswerten, so erreichbar sind, erscheint noch zweifelhaft. Vielmehr ist anzunehmen, daß man, was dies betrifft, irgendeinen Kompromiß wird schließen müssen.

Chemikalienbeständigkeit des Poly-[bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)]
Lagerungstemperatur: 20°

Lösungsmittel	1 Tag		4 Tage		7 Tage		14 Tage		Besondere Bemerkungen
	%	mg/100 cm ²	%	mg/100 cm ²	%	mg/100 cm ²	%	mg/100 cm ²	
Wasser	0,05	20	0,12	45	0,17	66	0,24	94	—
Natronlauge 10 %	-0,02	-6,5	0,04	16	0,08	32	0,16	62	Leichte Gelbfärb.
Natronlauge 50 %	-0,03	-10,6	-0,03	-10,6	-0,06	-18	0,00	0,00	„
Salzsäure 10 %	0,00	0,00	0,13	49	0,32	124	0,70	274	Gelbfärbung
Salzsäure konz.	unbeständig		—		—		—		Nach 24 Stunden Zersetzung
Schwefelsäure 10 %	0,02	10	0,09	34	-0,10	-40	-1,00	-379	Leichte Verfärbg.
Eisessig	0,00	0,00	0,02	6,5	-0,03	-10	-0,03	-10	—
Äthylalkohol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	24	0,14	54	—
Essigester	0,01	3,2	0,02	6,5	0,02	9,2	0,05	20	—
Benzol	0,00	0,00	0,65	248	0,75	278	0,91	304	Prüfkörper war nicht einwandfrei
Testbenzin	0,06	25	0,15	55	0,17	66	0,26	97	—
Tetrachlorkohlenstoff	0,09	35	0,09	35	0,14	57	0,28	104	—

Tabelle 3

Mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit von Poly-dioxolanen

Dioxolan Typ	Biegefestigkeit kg/cm ²	Schlagzähigkeit cm kg/cm ²	Kerbzähigkeit cm kg/cm ²	Kugeldruckhärte		Wärmebeständigkeit	
				10''	60''	Martens	Vikat
F 74	450—470	2,9—5,8	1,0—1,6	2090	1990	45—50°	>200°
F 77	435—460	3,5—5,9	1,3—1,5	2010	1910	≈ 50°	>200°

Vergleichswerte von Gießharzen auf anderer Basis

Polyäther-acetale PA 255/C	1570	60—64	3,2	1390	1340	90°	108°
Polymethacrylat	1200	20	—	1800	1700	68°	107°

Optisches Verhalten der Poly-dioxolane (Typ F 96):

Lichtdurchlässigkeit 800 bis 350 mμ = 99—90 % bei 1 mm Stärke

Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,53$

Tabelle 4

Verhalten der Poly-dioxolane im elektrischen Feld. Relative Luftfeuchtigkeit bei direkter Messung: 43 %

Dioxolan Typ	Innerer Widerstand		Oberflächenwiderstand		Spezif. Widerstand		Dielektr. Verlustfaktor			Dielektrizitätskonstante		
	Direkt	nach 4 Tag. 80 % rel. F.	Direkt	nach 4 Tag. 80 % rel. F.	Direkt	nach 4 Tag. 80 % rel. F.	50 Hz	800 Hz	10 ⁶ Hz	50 Hz	800 Hz	10 ⁶ Hz
F 79	$>3 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F 80	$>3 \cdot 10^{13}$	$7,5 \cdot 10^{13}$	—	—	$>10^{15}$	$>10^{15}$	—	—	—	—	—	—
F 94	$>3 \cdot 10^{14}$	$>3 \cdot 10^{14}$	—	—	$>10^{15}$	$>10^{15}$	60	80	110	3,2	3,1	3,1

Widerstände in $\Omega \text{ cm}$

Vergleichswerte von Polymerisaten auf anderer Basis

Verlustfaktor: $\text{tg} \delta 10^4$

Polymethacrylat M 33	10^{12}	10^{12}	10^{14}	10^{14}	10^{15}	10^{15}	200—700			4	3,5	3,5
Polystyrol (III)	$>10^{13}$	$>10^{13}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	2	2	2	2,6	2,6	2,6

Experimenteller Teil

An einigen Beispielen sei die Herstellung eines einfach ungesättigten Ketals, eines zweifach ungesättigten Bis-acetals sowie die Polymerisation dieser Verbindungen gezeigt.

Cyclohexylidenketal des Glycerin- α -monochlorhydrins (2-Chlormethyl-1,4-dioxaspiro-[4,5]-dekan).

432 g Cyclohexanon (techn.) werden mit 500 cm³ Benzol vermischt und 442 g Glycerin- α -monochlorhydrin (techn.) sowie 6 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Unter Verwendung eines Rührkolbens mit geeignetem Destillationsaufsatz zur kontinuierlichen Abtrennung des abgespaltenen Reaktionswassers wird dann unter Rühren im Ölbad auf 130° (Außentemperatur) hochgeheizt. Im Verlauf von etwa 2½ Stunden werden dabei insgesamt 72–73 cm³ Wasser abgespalten. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches gibt man zur Neutralisation der Katalysatorsäure 6 g (100% Überschuß) an Natriumacetat zu, rührt nochmals gut durch, filtriert und destilliert nach Verjagen des Benzols im Vakuum. Man erhält so etwa 650–660 g (entspr. ca. 85% d. Th.) an Ketal als völlig farblose Flüssigkeit vom $K_{p12} \text{ mm Hg} = 110\text{--}112^\circ$.

Cyclohexylidenketal des Propen(1)-diol (2,3) bzw. 2-Methylen-1,4-dioxaspiro-[4,5]-dekan

Zur Überführung des chlorierten Ketals in die ungesättigte Verbindung werden 190,5 g (1 Mol) vorgenannten Ketals mit 168 g (3 Mol) pulverisiertem Kaliumhydroxyd in einem Kupfergefäß innig vermischt und unter Verwendung eines gut wirksamen absteigenden Kühlers im Ölbad auf 210–220° hochgeheizt. Nach Einsetzen der ziemlich heftigen Reaktion wird das gebildete Propen-diolketal samt Reaktionswasser zunächst unter Normaldruck herausdestilliert. Sobald hierbei nichts mehr übergeht, legt man Vakuum an und destilliert soweit wie möglich ab. Gegebenenfalls wird der Destillationsrückstand zur Gewinnung restlicher (wenn auch sehr geringer) Mengen an Spaltprodukt in Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung nach Erkalten mit Äther extrahiert. Diesen Extrakt gibt man zum ätherischen Auszug des Rohdestillates, trocknet über Pottasche und filtriert. Nach Abtreiben des Äthers wird im Vakuum fraktioniert. Das gebildete ungesättigte Ketal geht bei 12 mm Hg zwischen 71 und 72° als völlig farblose Flüssigkeit von angenehmem, etwas an Menthol erinnernden Geruch über. Das Ketal färbt sich jedoch an der Luft alsbald gelblich, bleibt aber beim Aufbewahren unter Luftausschluß oder Stickstoff bzw. nach Zugabe von Hydrochinon (0,5–1%) auch Monate hindurch farblos²⁹⁾. Ausbeute: 75–80% d. Th.

Zur Polymerisation des vorgenannten ungesättigten Ketals werden ca. 100 g desselben auf 25–28° vorgewärmt und unter Rühren mit 0,2 cm³ einer äthylalkoholischen Lösung von Zinkchlorid (welche in 100 cm³ Alkohol 25 g Metallsalz gelöst enthält) versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Flüssigkeit, deren gelegentliche schwache Gelbfärbung unmittelbar nach Zugabe des ersten Tropfens der Katalysatorlösung verschwindet, zu trüben, was zugleich den Beginn der Polymerisation anzeigt. Die Temperatur steigt nun innerhalb weniger Sekunden oder Minuten (je nach Reinheitsgrad des Monomeren) rasch an und wird zur Erzielung eines farblosen Polymerisates durch zeitweises äußeres Kühlen in Eiswasser zwischen 50 und 60° gehalten. Zur Auspolymerisation läßt man dann noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man erhält ein völlig farbloses, wasserklares, bei normaler Temperatur nicht mehr vergießbares Polymerisat, das in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme der niederen Alkohole, sehr gut löslich ist und beim Auftrocknen

²⁹⁾ Zur Bestimmung der Doppelbindung dieses und aller sonstigen ungesättigten Dioxolane hat sich die sehr bequeme Methode von R. W. Martin (vgl. *Analyt. Chemistry* 21, 921–22 [1949]) bestens bewährt. Sie beruht auf der Umsetzung von olefinischen Doppelbindungen mit Mercuriacetat in methanolischer Lösung, wobei pro Doppelbindung 1 Mol Essigsäure frei wird. Die sonst gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von Doppelbindungen liefern jedenfalls bei ungesättigten Dioxolanen erfahrungsgemäß nur recht unbefriedigende Resultate.

der Lösungen einen transparenten, hochglänzenden Film hinterläßt, der nach wenigen Stunden klebfrei ist.

Gelegentlich beobachtet man bei mehrtägigem Stehen der Polymerisate, bedingt durch restliche Anteile an Monomerem, eine oberflächliche Vergilbung. Sie läßt sich durch Zugabe von Hydrochinon (0,5%) zum Monomeren vor der Polymerisation oder durch nachträgliche Hydrierung des noch farblosen Polymerisates in passenden Lösungsmitteln leicht vermeiden.

Bis-2,2'-(4-chlormethyl-dioxolan) bzw. Bis-(1-chlor-propylen)glykol(2,3)-acetal des Glyoxals.

Zu 600 g 30proz. wäßriger Glyoxal-Lösung, entsprechend 3,1 Mol Dialdehyd, gibt man 729 g (6,6 Mol) Glycerin- α -monochlorhydrin und fügt 1 l Toluol sowie ca. 5 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu. Unter Verwendung einer geeigneten Rührapparatur mit Kühler und Wasserabscheider werden dann innerhalb 2½–3 h insges. 520–530 cm³ (theoretisch 531 cm³) Wasser abgespalten. Die Außentemperatur ist dabei so einzustellen, daß die Destillation des Azeotrops möglichst rasch vorstatten geht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur gibt man die zur Neutralisation des Katalysators erforderliche Menge konz. wäßriger Natriumacetatlösung zu, treibt nach Filtration von gebildetem Natriumsulfat das Toluol ab und fraktioniert anschließend im Vakuum. Das gebildete Bis-chloracetal des Glyoxals geht dabei nach geringem Vorlauf, als farblose, viskose Flüssigkeit vom $K_{p2-3} \text{ mm} = 146\text{--}148^\circ$ ($K_{p13} \text{ mm} = 166\text{--}168^\circ$) über. Die Ausbeute schwankt, abhängig von Reinheitsgrad und Dauer der azeotropen Destillation, zwischen 620 und 630 g entsprechend 85–95% d. Th.

Bei längerem Stehen des Chloracetals beobachtet man die Abscheidung von Kristallen in geringer Menge, die sich bei näherer Untersuchung als Isomeres des vorgenannten Ketals erwiesen. Es kristallisiert aus Cyclohexan in farblosen Nadeln vom Fp 85,5–86°.

Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) bzw. Bis-[propen(1)-diol-(2,3)-acetal] des Glyoxals.

Zur Überführung des Bis-2,2'-(4-chlormethyl-dioxolan) in das zweifach ungesättigte Dioxolan werden 243 g (1 Mol) des Bis-chloracetals³⁰⁾ mit 224 g (4 Mol) technischem Ätznatrium unter Verwendung eines geräumigen Reaktionsgefäßes und guter Rückflußkühlung unter öfterem Schütteln gelinde erwärmt, bis die Reaktion, kenntlich an einer gelblich-braunen Verfärbung des Reaktionsgemisches und raschem Ansteigen der Temperatur, spontan einsetzt. Nach etwa 6–8 min klingt die Reaktion ab, wobei zur Vervollständigung der Umsetzung unter öfterem Umschütteln noch etwa 20–25 min schwach erwärmt wird. Nach Abkühlen auf etwa 40–50° gibt man zum Lösen von überschüssigem Alkali und gebildetem Kaliumchlorid etwa 1–1,2 l Wasser zu, extrahiert nach völligem Erkalten mit Äther, trocknet über Pottasche und destilliert das gebildete Dien nach Verjagen des Extraktionsmittels im Vakuum. Es geht bei 12–13 mm Hg zwischen 98 und 102° als farblose Flüssigkeit ($d_4^{20} = 1,209$) von eigentümlichem, aber angenehmem Geruch über. Das Dien färbt sich zwar bei längerem Stehen an der Luft leicht gelblich, doch ist dies für die weitere Verarbeitung belanglos. Unter Ausschluß von Luft bzw. in Stickstoffatmosphäre oder in Gegenwart von Hydrochinon (0,5–1%) bleibt jedoch auch dieses Dien über längere Zeit hinweg völlig farblos. Die Ausbeuten bewegen sich (bezogen auf das Bis-chloracetal) zwischen 74 und 78% d. Th.

Zur Polymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) werden 100 g des Monomeren bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 0,2 cm³ einer 25proz. alkoholischen Zinkchlorid-Lösung (entspr. 0,05%) versetzt und gut durchgerührt. Gegebenenfalls kann man eingeschlossene Luft durch Einblasen von Sauerstoff-freiem Stickstoff vertreiben. Die Flüssigkeit entfärbt sich bei Zugabe des Katalysators augenblicklich. Nach etwa 1–2 min beobachtet man eine leichte Trübung, die rasch zunimmt und im Verlauf

³⁰⁾ Als Isomeren-Gemisch.

von 7–8 min ihr Maximum erreicht. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 38–40°, selten höher und hält sich längere Zeit in diesem Bereich. Dann erst erfolgt, unter zunehmender Klärung der Flüssigkeit, Temperaturumkehr. In diesem Stadium etwa stellt man das mittlerweile schon viscoser gewordene Polymerisat in einen Wärmeschrank und polymerisiert bei 48–52° innerhalb 8–12 h aus. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, das Anfangspolymerisat vor dem Erwärmen zur Vermeidung eines zu stürmischen Verlaufes der Polymerisation gegebenenfalls 8–12 h stehen zu lassen. Man erhält so nach dem Entformen ein völlig farbloses, wasserklares Polymerisat, das sich auf Grund seiner harten Oberfläche wie Glas schleifen und polieren läßt und dessen Dichte 1,346 beträgt.

Zusammenfassung

In großen Zügen wird das Gebiet der Poly-dioxolane umrissen, und die anwendungstechnischen Möglichkeiten dieser Körperklasse werden gezeigt. Viele Fragen harren noch der Beantwortung, manche Wünsche der Erfüllung. Das gilt vor allem auch in Bezug auf reaktionskinetische Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen. Desgleichen bedarf das Verhalten ungesättigter Dioxolane bei der Lösungs- und Emulsionspolymerisation noch eines eingehenden Studiums.

Eingeg. am 16. August 1952 [A 451]

Gute und schlechte Lösungsmittel für hochpolymere Stoffe

Von Prof. Dr. G. V. SCHULZ, Mainz*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Polystyrol und Polymethacrylsäure-methylester werden in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln aufgelöst und die Eigenschaften der Lösungen mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht. Das Ziel hierbei war, zunächst eine exakte und experimentell realisierbare Definition der Begriffe „gutes bzw. schlechtes Lösungsmittel“ zu gewinnen. Es wird gezeigt, daß die „Güte“ eines Lösungsmittels durch seine Affinität zum gelösten Stoff bestimmt ist, die in der Verdünnungsarbeit zum Ausdruck kommt. Man bestimmt diese durch osmotische Messungen (bzw. Dampfdruckmessungen) und erhält als Maß für die „Güte“ eines Lösungsmittels den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes B , der in einfacher Weise bestimmt werden kann. Fällbarkeit, Lösungswärme und Verdünnungswärme sind Lösungseigenschaften, die nicht geeignet zur Definition der „Güte“ sind, wenn sie auch wichtige Aufschlüsse über die Wechselwirkung der Lösungskomponenten geben. Dagegen ist die Viscositätszahl in auffallendem Maße dem 2. Virialkoeffizienten symmetrisch, so daß auch sie als Maß für die Güte eines Lösungsmittels gelten kann. Aus der Kombination der hier angewandten Untersuchungsmethoden lassen sich quantitative Schlüsse über die innere Struktur der Lösungen ziehen.

I. Fragestellung

Bei der wissenschaftlichen Erforschung der Hochpolymeren sowie bei ihrer praktischen Handhabung in der Technik der Kunststoffe, Faserstoffe, Lacke usw. ist der gelöste Zustand von besonderer Bedeutung. Die Eigenschaften hochpolymerer Lösungen sind durch die Wechselwirkung zwischen dem polymeren Stoff und dem Lösungsmittel bedingt, die von der Konstitution der beiden Komponenten abhängt. Hierdurch ist eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Eigenschaften dieser Lösungen bedingt. Nachfolgend wird über eine Reihe von Arbeiten berichtet, deren Ziel es ist, Ordnung in diese Mannigfaltigkeit zu bringen.

Als Leitfaden diene der Begriff des guten bzw. schlechten Lösungsmittels. Es ist üblich, Lösungsmittel als gut, besser, schlecht usw. zu bezeichnen und verschiedene Lösungsmittel im Hinblick auf ihre „Güte“ miteinander zu vergleichen, obgleich bisher keine eindeutige Definition dieser Begriffe existiert. Man geht beim Vergleich von ganz verschiedenen Eigenschaften der Lösungen oder von wechselnden praktischen Bedürfnissen aus, und dasselbe Lösungsmittel kann daher als gut oder schlecht bezeichnet werden, je nachdem, mit welcher Eigenschaft es getestet wird bzw. zu welchem Zweck es verwendet werden soll.

In der niedermolekularen Chemie ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, in welchem er die größte Löslichkeit hat, d. h. in welchem seine Gleichgewichtskonzentration den höchsten Wert erreicht. Dieses Kriterium ist aber auf Lösungsmittel für Hochpolymere nicht übertragbar, da deren Löslichkeit einem Allesoder-Nichts-Gesetz gehorcht: Mit den meisten Lösungs-

mitteln ist ein bestimmter hochpolymerer Stoff entweder in jedem Verhältnis mischbar, oder er ist darin völlig unlöslich. Daher ist es naheliegend, das Kriterium der Löslichkeit durch das der Fällbarkeit zu ersetzen. Nach *Staudinger* und *Heuer*¹⁾ ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, dem die größte Menge eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittels) zugesetzt werden muß, um den Stoff auszufällen. Andere Autoren bringen die Güte eines Lösungsmittels in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Auflösung. Auch die Viscosität der Lösung kann zur Kennzeichnung der Güte eines Lösungsmittels dienen, wobei es aber offen bleibt, ob eine besonders hohe oder niedrige Viscosität für ein gutes Lösungsmittel charakteristisch sein soll. Theoretische Gesichtspunkte sprechen für eine hohe Viscosität (*Staudinger*), während vom Standpunkt der Praxis aus gelegentlich die Lösung mit geringster Viscosität als besonders „gut“ angesehen werden kann.

Um einen Überblick zu bekommen, wurden in unserem Institut eine größere Anzahl von Lösungseigenschaften untersucht, und zwar mit der speziellen Fragestellung: Welche Lösungseigenschaften ändern sich in gleichem Sinne, wenn man für einen bestimmten hochpolymeren Stoff verschiedene Lösungsmittel verwendet? Untersucht wurden folgende Eigenschaften:

1. Fällbarkeit (Fällungstitration).
2. Osmotischer Druck (chemisches Potential; Verdünnungsarbeit).
3. Lösungswärme. 4. Verdünnungswärme.
5. Verdünnungsentropie. 6. Viscositätszahl.
7. Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahl.
8. Lichtstreuung.
9. Dichte in Lösung (partiell spezif. Volumen).

*) 14. Mitteilung: Über den Lösungszustand makromol. Stoffe; 13. Mitteilung: G. V. Schulz u. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56 [1952] im Druck.

¹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 [1943].