

# Chemische Umwandlungen an hochpolymeren Substanzen

Von Prof. Dr. G. SMETS, Louvain\*)

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain/Belgien

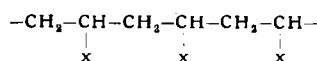
Chemische Umsetzungen an Hochpolymeren können zu Substanzen mit völlig neuen Eigenschaften führen, aber auch zur Darstellung von Produkten benutzt werden, die durch direkte Synthese nicht erhältlich sind. Ausschlaggebend für derartige chemische Umwandlungen sind die Monomerenfolge, eventuelle Kettenverzweigungen und die gegenseitige Beeinflussung funktioneller Gruppen an der Makromolekel. Schließlich spielt die makromolekulare Struktur eine Rolle. Es werden zahlreiche Beispiele für die verschiedenen Einflüsse mitgeteilt.

Die Umwandlungen hochpolymerer Substanzen durch organische Reaktionen sind in zweifacher Hinsicht interessant: Erstens können aus bekannten natürlichen oder synthetischen Substanzen neue Derivate mit völlig verschiedenen Eigenschaften erhalten werden (z. B. Umsetzung von Cellulose in lösliches Cellulose-di- oder triacetat). Zweitens kann man zu Verbindungen gelangen, welche durch direkte Synthese, Polymerisation oder Polykondensation unzugänglich sind. So bietet etwa die Verseifung von Polyvinylacetaten die Möglichkeit, Polyvinylalkohol herzustellen. Das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, ist unbeständig und setzt sich spontan in seine tautomere Form, den Acetaldehyd um, wobei das stabilere Acetaldehyd Polymere liefert, die von Polyvinylalkohol völlig verschieden sind. Somit bietet sich dem Organiker ein sehr einladendes und sehr ausgedehntes Arbeitsgebiet. Schnell zeigte sich jedoch, daß solche Umsetzungsreaktionen mit neuen Schwierigkeiten verbunden sind, welche mit der Struktur der Grundstoffe zusammenhängen. Hier soll besonders den Beziehungen zwischen Reaktionsverlauf und innerer Struktur der Hochpolymeren nachgegangen werden. Drei wichtige Strukturfaktoren beeinflussen hochpolymere Umsetzungen stark:

- 1.) Die Monomeren-Folge,
- 2.) die Kettenverzweigungen,
- 3.) die gegenseitige Beeinflussung der funktionellen Gruppen untereinander.

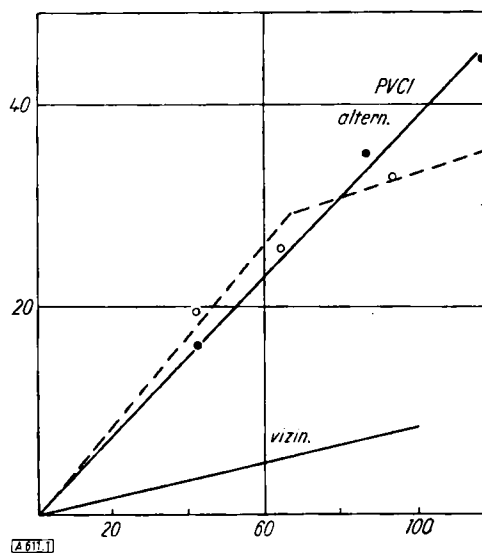
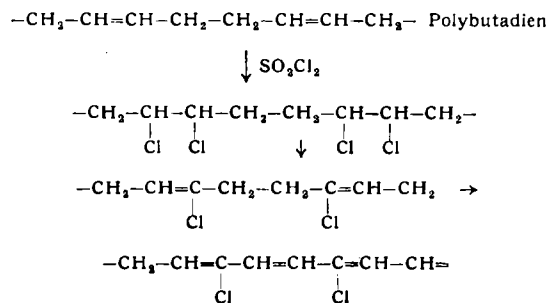
## 1. Die Monomeren-Folge

Im allgemeinen wird angenommen, daß die Polymerisation von Vinyl-Derivaten, bei genügend tiefer Temperatur, zu Polymerstrukturen führt, worin die Monomere regelmäßig abwechseln.



Diese Struktur ist die unmittelbare Folge von Polaritätsfaktoren und Resonanzstabilisierung der wachsenden Radikalketten. So wurde durch Flory bewiesen, daß bei 35 °C dargestelltes Polyvinylacetat, ein Verhältnis vizinale: alternierender Struktur von 1:110 besitzt, während bei 50 °C der Anteil der vizinalen Addition steigt und ein Verhältnis von 1 zu 50 aufweist. Selbstverständlich werden die übereinstimmenden Polyvinylalkohole ebenfalls strukturell voneinander abweichen und zum Beispiel leichter oxydierbar sein im Verhältnis zu ihrem vizinalen Diolgehalt. Unlängst wurde so die Gegenwart von Carbonylfunktionen im Polyvinylalkohol bewiesen. Im Falle des Polyvinylchlorides wurde durch Staudinger eine analoge, strukturbedingte Ursache angeführt, um die Verfärbungen und Kettenverzweigungen dieses Polymers zu

erklären: Vizinale Dichloride sind weniger beständig als 1,3-Dichloride. Die Doppelbindungen sind Ausgangspunkte für eventuelle Kettenverzweigung durch Monomer-Addition und für Verfärbung auf Grund der Labilität der nächstliegenden  $\alpha$ -Wasserstoffatome und Bildung konjugierter Doppelbindungen. Wir haben diese Erklärung durch Experimente bestätigen können: Polybutadien wurde erhalten durch Emulsions-Polymerisation bei 50 °C in Anwesenheit von Kaliumpersulfat, Glucose als Redox-Katalysator und Dodecylmercaptan. Dieses Polymer, welches vorwiegend eine 1,4-Additions-Struktur aufweist, wurde mit Chlor in Anwesenheit von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und Peroxyden gesättigt:



Wie durch Salomon und Mitarbeiter<sup>1)</sup> beschrieben wurde, gestattet es diese Methode, Chlor hauptsächlich an die Doppelbindungen zu addieren. Das erhaltene Endpolymer, welches wir als ein Polyvinylchlorid mit vizinaler Struktur betrachten können, verfärbt sich viel schneller als gewöhnliches Polyvinylchlorid und wird durch Erwärmen oder wiederholtes Auflösen und Niederschlagen bald unlöslich.

\*) Vorgetragen am 15. Jan. 1954 im Wissenschaftlichen Kolloquium der Freien Universität Berlin-Dahlem.

<sup>1)</sup> J. Polymer. Sci. 5, 639 [1950].

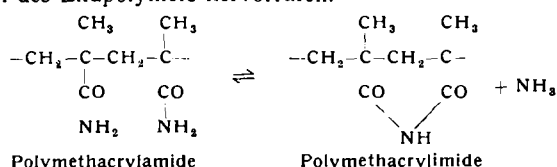


Die Ursache dieser Verzweigungen liegt in Kettenübertragungsreaktionen zwischen einer Polymereinheit und einem wachsenden Kettenradikal. Mit derselben Reaktion stehen die „Graft-Copolymerisationen“ in Zusammenhang. Kettenverzweigungen dieser Art sind jedoch nicht charakteristisch für Polyvinyl-Derivate. Staudinger konnte Kettenverzweigungen an  $\omega$ -Oxydekan- und  $\omega$ -Oxyundecansäure-polyestern an Hand chemischer und osmotischer Molekulargewichtsbestimmungen nachweisen. Diese Verzweigungen werden Orthoester-Bindungen zugeschrieben, deren Bildung lediglich bei hochmolekularen Polymeren auftritt, d. h. bei sehr hohen Ausbeuten.

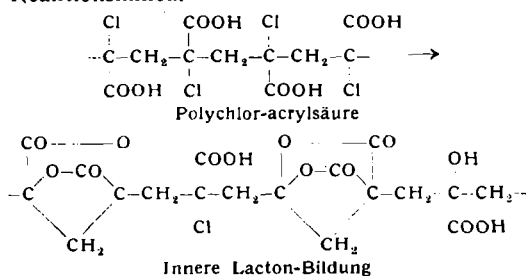
Wie erwartet, werden dergleiche verzweigte Polyvinylacetate, Polyvinylbenzoate oder Poly- $\omega$ -oxydekansäureester durch Umsetzungsreaktionen, z. B. Verseifung, Polymere liefern, welche nicht mehr die erwarteten Eigenschaften besitzen werden. So nimmt bei Polyvinylbenzoat bei der Hydrolyse das Molekulargewicht von 86000 auf 28–30000 ab, während ein Endmolekulargewicht von 45000 zu erwarten gewesen wäre.

### Intramolekulare Reaktionen

Ein dritter Faktor, der die innere Struktur ändert und demzufolge die weiteren Reaktionen an Polymeren beeinflusst, beruht auf der gegenseitigen Einwirkung der Monomer-Einheiten aufeinander. So führt die Polymerisation von Methacrylamid<sup>7)</sup> zu einem Polymer, das die theoretisch berechneten Stickstoff-Gehalte aufweist, falls die Reaktion unterhalb 65 °C vorgenommen wurde. Durch Vergleich mit synthetischen Copolymeren konnte nachgewiesen werden, daß hierbei keine Hydrolysereaktionen auftraten, doch intramolekulare Kondensationen stattfanden, wodurch Imido-Gruppen gebildet werden. Bei höheren Ausbeuten, insbes. in konzentrierten Lösungen, können sogar intermolekulare Imido-Brücken entstehen, welche eine tiefgreifende Veränderung der Löslichkeitseigenschaften des Endpolymers hervorrufen.



Analoge Erscheinungen wurden schon von Staudinger und Urech bei Acrylamiden beobachtet und unlängst wurde die Polymerisation von  $\alpha$ -Chloracrylsäure auf diese Weise untersucht<sup>8)</sup>. Hierbei stellte sich heraus, daß das Endpolymer ein starkes Defizit an Halogen aufweist, falls man die experimentellen mit den berechneten Werten vergleicht; das Polymer enthält nebst freien Carbonsäure- und Chlor-Substituenten noch Hydroxyl- und Lacton-Gruppen, deren Bildung wiederum auf intramolekularen Reaktionen beruhte, im vorliegenden Falle auf innerer doppelter Lactonisierung und gleichzeitiger Reaktion mit dem Reaktionsmilieu.

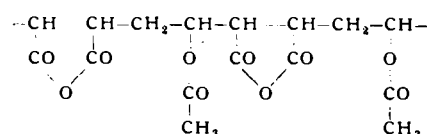


<sup>7)</sup> Crauwels u. Smets, Bull. Soc. Chim. Belges 59, 182–192 [1950].  
<sup>8)</sup> Marvel u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 62, 3498 [1940]; Minsk u. Kenyon, ebenda 72, 2650 [1950].

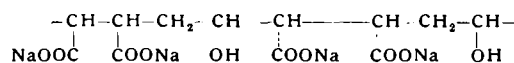
Aber auch z. B. Veresterungen und Vernetzungen können zu neuen Produkten führen. Diese Beispiele zeigen, wie wichtig es ist, die Struktur eines Hochpolymeren aufzuklären, bevor es neuen Reaktionen unterworfen wird. Schließlich ist damit zu rechnen, daß ähnliche Reaktionen im Laufe der beabsichtigten Polymer-Umwandlungen auftreten können.

Oftmals wird von dieser intramolekularen Kondensation Gebrauch gemacht, um neue Copolymere darzustellen, gekennzeichnet durch den Einbau von Lacton- und Lactam-Ringen oder von inneren Äthern. Hierbei wird häufig auf Maleinsäureanhydrid-Copolymere zurückgegriffen, weil dieses Anhydrid meistens Copolymere ausbildet, deren Monomereinheiten regelmäßig abwechseln, so daß jede freie Hydroxyl- oder Amino-Funktion über zwei benachbarte Carboxyl-Gruppen verfügen kann.

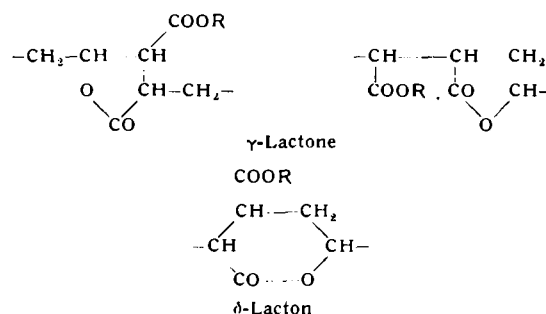
Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid geben so ein Copolymer folgender Struktur:



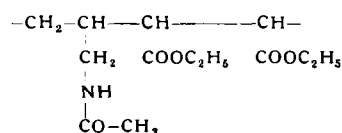
Alkalische Verseifung führt zum Salz einer Poly-hydroxydicarbonsäure:



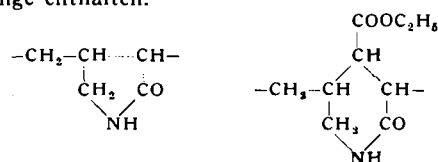
Durch Behandlung mit Säuren in alkoholischem Milieu jedoch treten keine Säurehydrolyse-Erscheinungen auf, sondern intramolekulare Lacton-Bildung<sup>9)</sup>:



Der Einbau solcher Lacton-Ringe in die Polymerkette bewirkt eine gewisse Festigkeit und muß dementsprechend die Viscosität der Lösungen stark beeinflussen. Analoge Lactonring-Bildungen wurden beschrieben für Allylacetat-Fumarsäurediäthylester-Copolymere. Neue Untersuchungen haben uns bewiesen, daß man so Lactam-Ringe in die Ketten einbauen kann: Copolymerisation von N-Allylacetamid und Fumarsäure-diäthylester ergibt ein Copolymer der Struktur:



Erwärmen der Verbindung in Säure-Alkohol-Milieu ergibt Polymere, welche Butyrolactam-Ringe bzw. Valerolactam-Ringe enthalten.



<sup>9)</sup> Minsk u. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 2646 [1950].

