

Chemische Umwandlungen an hochpolymeren Substanzen

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

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain/Belgien

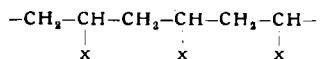
Chemische Umsetzungen an Hochpolymeren können zu Substanzen mit völlig neuen Eigenschaften führen, aber auch zur Darstellung von Produkten benutzt werden, die durch direkte Synthese nicht erhältlich sind. Ausschlaggebend für derartige chemische Umwandlungen sind die Monomerenfolge, eventuelle Kettenverzweigungen 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.

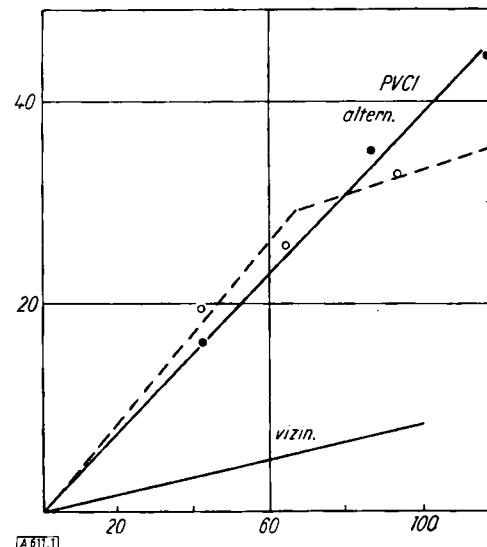
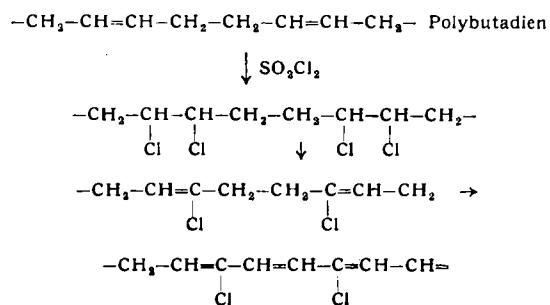
1. Die Monomeren-Folge

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 α -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 SO_2Cl_2 und Peroxyden gesättigt:

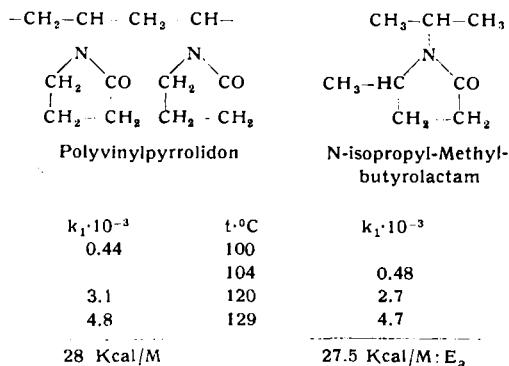


Wie durch Solomon und Mitarbeiter¹⁾ beschrieben wurde, gestattet es diese Methode, Chlor hauptsächlich an die Doppelbindungen zu addieren. Das erhaltene Endpolymer, welches wir als ein Polyvinylchlorid mit vizinaler Struktur betrachten können, verfärbt sich viel schneller als gewöhnliches Polyvinylchlorid und wird durch Erwärmen oder wiederholtes Auflösen und Niederschlagen bald unlöslich.

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

¹⁾ J. Polymer. Sci. 5, 639 [1950].

Der Einfluß der Monomerenfolge in der Polymerenkette auf den Verlauf von Polymer-Umsetzungen und -Reaktionen ist sehr wesentlich. Wird eine Reaktion ausgeführt, welche lediglich eine Funktion der Kette beansprucht, so kann sie Ausbeuten liefern wie die klassisch organisch Reaktionen. So kann Polyvinylalkohol durch Acetylieren quantitativ in Polyvinylacetat umgesetzt werden und aus diesem kann durch Verseifung der Polyvinylalkohol zurückgewonnen werden. Conix und Smets haben beispielsweise die alkalische Ringöffnung von Polyvinylpyrrolidon und N-Isopropyl- γ -valerolactam verglichen: Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien stimmen auffallend überein²⁾. Ausnahmen sind nur

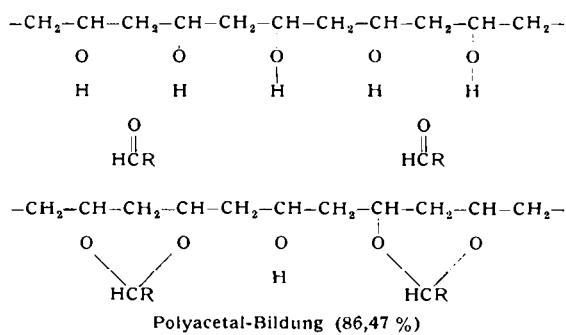


wenige bekannt. Doch muß auf experimentelle Befunde von Arens und Pinner³⁾ verwiesen werden, welche die alkalische Hydrolyse von Polymethacrylamid untersuchten.

Die Verseifung dieses Polymers setzt lediglich zwei Drittel des Stickstoffs in Freiheit, während Polyacrylamid vollständig verseift werden kann. Offensichtlich ist die Ursache die sterische Hinderung, welche wir in Polymethacrylsäure-Derivaten antreffen und die nicht in der Acrylsäure-Reihe besteht. Sobald Amid-Funktionen von Carboxyl-Gruppen umringt sind, wird dieser sterische Effekt noch verstärkt durch Coulombsche Abstoßungskräfte gegenüber den angreifenden Hydroxyl-Gruppen und die Verseifung kann nicht weiterschreiten.

Greift die Reaktion jedoch gleichzeitig zwei oder mehrere funktionelle Gruppen an, so liegen die Verhältnisse ganz anders. Flory hat dieses Problem vom rein statistischen Standpunkte aus betrachtet und bewiesen, daß die Ausbeuten notwendigerweise begrenzt sein müssen und die Grenzwerte von der inneren Struktur abhängen¹⁴).

Falls die Struktur regelmäßig wechselnd gebaut ist (1,3-Struktur), wie dies bei Polyvinylalkohol hauptsächlich der Fall ist, so kann man versuchen, Polyvinylacetal auf die folgende Weise zu bereiten:



²⁾ Ebenda, im Druck.

³⁾ Ebenda 10, 379 [1953].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1518 [1939].

Statistisch kann man beweisen, daß $1/e^2 \approx 13,53\%$ der Funktionen frei bleiben werden, entsprechend falls die Ketten genügend lang sind. Diese Berechnung setzt jedoch das Fehlen einer sterischen Hinderung voraus und eine unveränderte Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen bei fortschreitender Reaktion.

Ausschließliche 1,2-Struktur des Polymers würde eine vollständige Reaktion möglich machen, doch wurden derlei Strukturen bei Polymeren noch nie festgestellt; man kennt lediglich Polymere mit einer statistischen Aufeinanderfolge der Monomeren. In diesem Fall unterscheidet man 1,2-, 1,3 und 1,4-Strukturen. Indem man sich auf klassische organische Tatsachen stützt, nimmt man an, daß 1,4-Reaktionen nur sehr langsam stattfinden, im Vergleich mit 1,2- und 1,3-Einheiten. Die statistische Berechnung führt hier zu Endausbeuten, welche durch die Formel $1/\epsilon^2\% = 18,4\%$ wieder-gegeben werden, das heißt 18,4% der Funktionen bleiben unbesetzt.

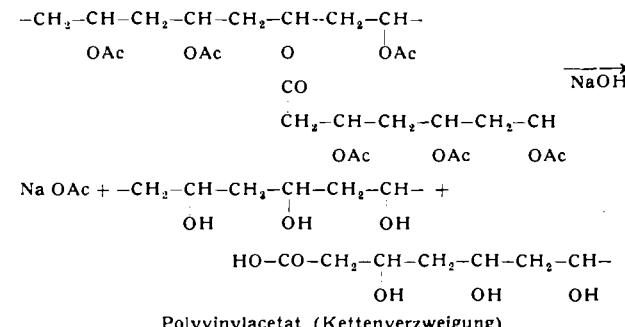
Wie aus diesen beiden berechneten Werten hervorgeht, kann eine Hochpolymeren-Umsetzung, welche gleichzeitig zwei Funktionen beansprucht, nie eine totale Ausbeute erreichen, selbst wenn die betreffende Reaktion in der organischen Chemie quantitativ verläuft.

Die beiden Grenz-Umsatzwerte liegen zu nahe beieinander, als daß synthetisch durch eine Hochpolymer-Umsetzung auf die Struktur der Ausgangsstoffe geschlossen werden könnte. In dem Maße, in dem die Reaktion fortschreitet, ändern sich oft die Löslichkeitseigenschaften, das Reaktionsmilieu und ferner treten sterische Effekte auf. All dies trägt dazu bei, daß die beiden Faktoren nicht mehr den Berechnungshypothesen entsprechen.

Dennoch hat die Loslösungen der an einer Kette befindlichen Substituenten es bisweilen gestattet, eine 1,3-Struktur zu beweisen, z. B. beim Polyvinylchlorid und beim Copolymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat; in diesem Falle durch Zn-Dehalogenierung. So auch deutete die Oxydierbarkeit von Polyvinylalkohol durch Perjodsäure eine bevorzugte 1,3-Struktur dieses Polymers an.

2. Kettenverzweigungen

In der letzten Zeit wurde ebenfalls verschiedentlich die Aufmerksamkeit auf Kettenverzweigungen gelenkt, welche bei den Polymerisationen oder Polykondensationen mit höheren Ausbeuten auftreten. So zeigten Polyvinylbenzoat⁵⁾ und Polyvinylacetat⁶⁾ sehr deutliche Abweichungen vom Verhalten, das man normalerweise bei polymeranalogen Umsetzungen erwarten würde. Polyvinylbenzoat liefert bei der Verseifung einen Polyvinylalkohol, der durch Acetylierung in Polyvinylacetat übergeführt werden kann. Beide – Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat – weisen denselben Polymerisationsgrad auf, doch ist dieser wesentlich kleiner als der Polymerisationsgrad des ursprünglichen Polyvinylbenzoats.



³⁾ Ebenda 10, 379 (19

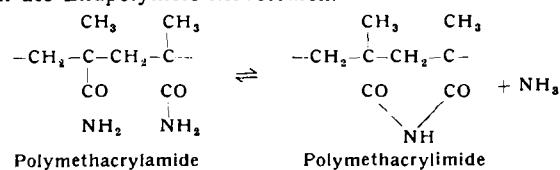
⁴) J. Amer. chem. Soc. 6

Die Ursache dieser Verzweigungen liegt in Kettenübertragungsreaktionen zwischen einer Polymermoleköl 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 ω -Oxydekan- und ω -Oxyundecansäure-polyestern an Hand chemischer und osmotischer Molekulargewichtsbestimmungen nachweisen. Diese Verzweigungen werden Orthoester-Bindungen zugeschrieben, deren Bildung lediglich bei hochmolekularen Polyestern auftritt, d. h. bei sehr hohen Ausbeuten.

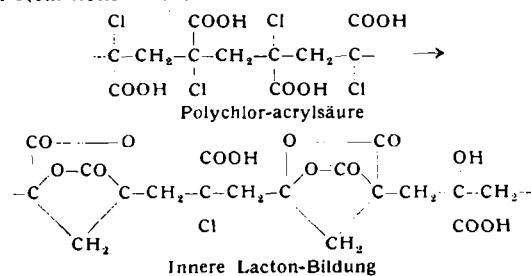
Wie erwartet, werden dergleiche verzweigte Polyvinylacetate, Polyvinylbenzoate oder Poly- ω -oxydecansäure-ester durch Umsetzungsreaktionen, z. B. Verseifung, Polymere liefern, welche nicht mehr die erwarteten Eigenschaften besitzen werden. So nimmt bei Polyvinylbenzoat bei der Hydrolyse das Molekulargewicht 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 Methacrylamid⁷⁾ 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 α -Chloracrylsäure auf diese Weise untersucht⁸⁾. 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.

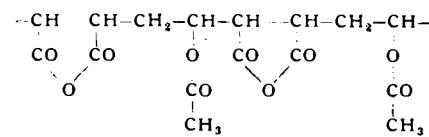


⁷⁾ Crauwels u. Smets, Bull. Soc. Chim. Belges 59, 182–192 [1950].
⁸⁾ Marvel u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 62, 3498 [1940]; Minsk u. Kenyon, ebenda 72, 2680 [1950].

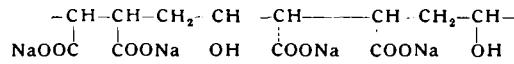
Aber auch z. B. Veresterungen und Vernetzungen können zu neuen Produkten führen. Diese Beispiele zeigen, wie wichtig es ist, die Struktur eines Hochpolymeren aufzuklären, bevor es neuen Reaktionen unterworfen wird. Schließlich ist damit zu rechnen, daß ähnliche Reaktionen im Laufe der beabsichtigten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

Oftmals wird von dieser intramolekularen Kondensation Gebrauch gemacht, um neue Copolymeren 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 Copolymeren ausbildet, deren Monomereinheiten regelmäßig abwechseln, so daß jede freie Hydroxyl- oder Amino-Funktion über zwei benachbarte Carboxyl-Gruppen verfügen kann.

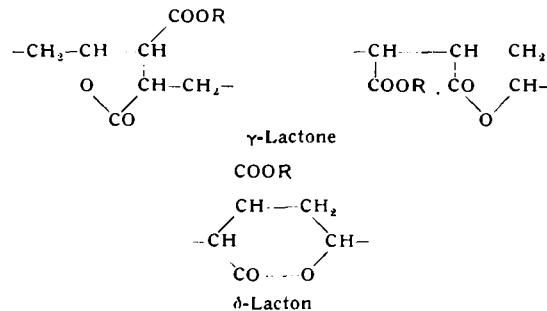
Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid geben so ein Copolymer folgender Struktur:



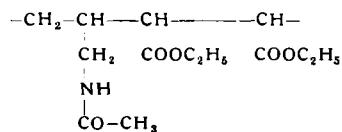
Alkalische Verseifung führt zum Salz einer Poly-hydroxycarbonsäure:



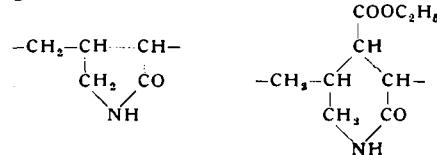
Durch Behandlung mit Säuren in alkoholischem Milieu jedoch treten keine Säurehydrolyse-Erscheinungen auf, sondern intramolekulare Lacton-Bildung⁹⁾:



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.



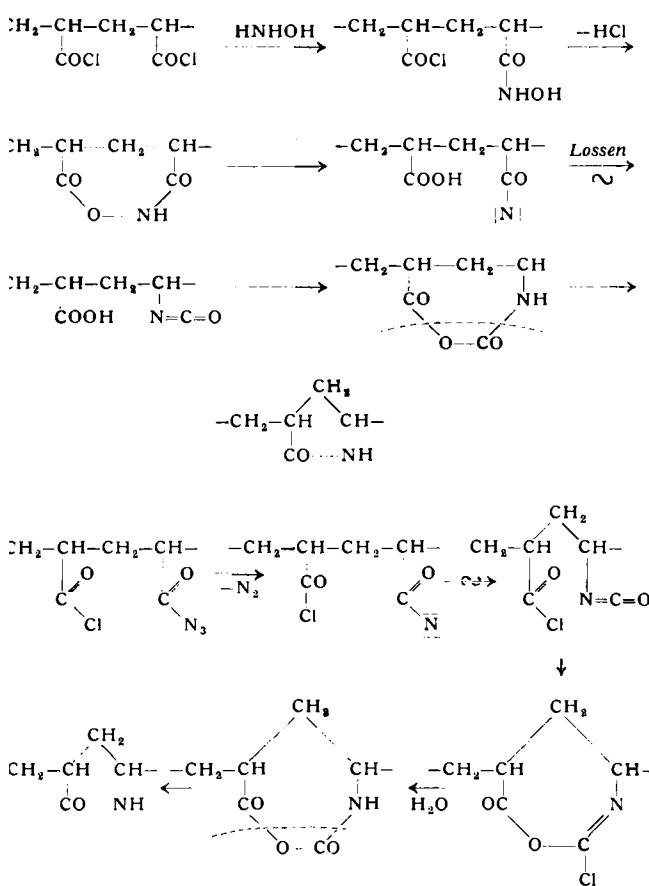
⁹⁾ Minsk u. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 2646 [1950].

Gleiche Resultate – jedoch auf andern Wegen – wurden durch *Reynolds* und *Kenyon*¹⁰⁾ erhalten durch Behandlung eines Vinylphthalimid-Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit Wasser und einer quaternären Ammoniumbase.

Unlängst hingegen wurde durch *Vrancken* und *Smets*¹¹⁾ eine neue Methode ausgearbeitet, welche sich auf die Umsetzungsmöglichkeiten von Säurechloriden mit benachbarten Isocyanat-Gruppen stützt. Der Mechanismus entspricht etwa zwei unlängst beschriebenen Polypeptid-Synthesen, welche von Malonsäure-Derivaten ausgehen¹²⁾; zumindest bestehen gewisse prinzipielle Analogien.

Beide Reaktionen beruhen auf der Einwirkung einer Isocyan-Gruppe auf einen benachbarten Carboxyl- oder Säurechlorid-Rest. Gehören die beiden Funktionen nun ein und derselben makromolekularen Kette an, so werden intramolekulare Amid-Ringe geformt werden, falls die kinetischen Bedingungen (Temperatur und Konzentration) so gewählt werden, daß keine Amid-Brückebildung zwischen den Ketten (Unlöslichkeit) möglich ist.

Desgleichen wird Polyacryloylchlorid einer Curtius- und Losen-Umsetzung unterworfen durch Behandlung mit Natriumazid bzw. Hydroxylaminbase:



In beiden Fällen wurde demnach ein Endpolymer erhalten, welches zahlreiche Butyrolactam-Gruppen enthält. Wie nach den Berechnungen von *Flory* zu erwarten war, konnte eine quantitative Ausbeute nicht erreicht werden. Mindestens 13% der Säurechlorid-Gruppen bleiben jeder Ringschließung statistisch entzogen, und bilden endlich, je nach der Reaktionszeit, Temperatur und Konzentrationen entweder freie Carboxyl-Gruppen oder freie Isocyanat(Amino-)Reste.

¹⁰⁾ Amer. P. 2566250 v. 28. 8. 1951.

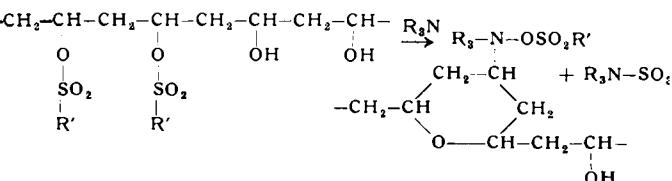
¹¹⁾ Unveröffentlicht.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 4387 [1951]; 75, 78 [1953].

Die Bedeutung der Lactam-Polymeren beruht einerseits auf ihrer Analogie mit Polyvinyl-butyrolactamen. Andererseits können sie durch Ringöffnungen, vornehmlich in alkalischer Mittern, Polyampholyte bilden.

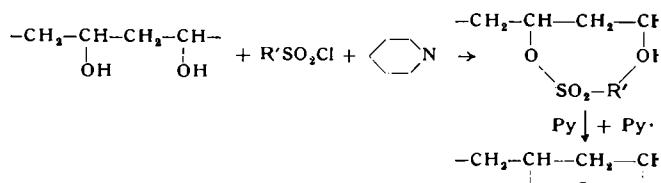
Schließlich müssen hier noch die Umsetzungen von Polyvinylsulfonaten unter dem Einfluß organischer Amine genannt werden. Sulfonsäureester sind gekennzeichnet durch ihre Alkyl/Sauerstoff-Spaltung bei Verseifung oder Hydrolyse. Hierfür verantwortlich ist der stark elektrophile Charakter der Sulfo-Gruppe, der nucleophile Substitution ermöglicht.

Diese Methode lädt demnach ein, Polyvinylalkohol in das entsprechende Amin umzusetzen. Die Reaktion führt jedoch ebenfalls zu Äther-Ringbildungen wie von *Reynolds* und *Kenyon* gefunden wurde¹³⁾. Mit tertiären Aminen läuft folgende Reaktion ab:



Mit primären und sekundären Aminen gelangt man zu tertiär-amino-substituierten Ringen. Das entstehende Polymer ist lediglich in verdünnten Säuren löslich.

In Gegenwart von Pyridin verläuft die Sulfonierung gepaart mit Äther-Bildung, ohne daß Amino-Gruppen eingebaut werden.



Selbstverständlich spielt auch die makromolekulare Struktur bisweilen eine Rolle. Besonders dann, wenn die Reaktion heterogen ausgeführt wird. So ist es möglich, zwei Cellulose-carbamate darzustellen mit demselben Prozentgehalt an Carbamat-Gruppen, wovon jedoch lediglich das eine löslich ist, das andere nicht. Während das erste durch Verseifung von Cellulose-acetatcarbamat erhalten wird, bildet sich das zweite durch direkte Behandlung mit Isocyanat. Solche Erscheinungen beruhen auf der Faserstruktur der Cellulose; durch das Eindringen des Isocyanats werden ausschließlich die zugänglichen Hydroxyl-Gruppen in Urethane übergeführt, während die Ketten untereinander durch ihre gegenseitigen Wasserstoff-Brücken verbunden bleiben. Im Gegensatz hierzu geht die makromolekulare Struktur verloren wegen der Löslichkeit des acetylierten Produktes bei der Acetylierung; nach Umsetzung in das Urethan und Verseifung der Acetat-Gruppen sind die Carbamat-Gruppen gleichmäßig den Ketten entlang verteilt und das so hergestellte Cellulose-Derivat ist löslich¹⁴⁾.

Die makromolekulare Struktur eines Polymeren kann also eine sehr wichtige Rolle im Verlauf einer chemischen Umwandlung spielen; sie bildet eine neu hinzukommende Schwierigkeit, liefert jedoch andererseits neue Anregungen für weitere Untersuchungen.

Eingeg. am 3. Februar 1954 [A 611]

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 1582 [1950].

¹⁴⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 234, 738–740 [1952].