

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 6 · Seite 177–224 · 21. März 1961

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Dieses Heft und seine Beiträge sind

## HERMANN STAUDINGER

zum 80. Geburtstag am 23. März 1961 gewidmet

### Polyoxymethylene

Von Prof. Dr. WERNER KERN\*), Dr. H. CHERDRON und Dr. V. JAACKS

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. H. BAADER, cand. chem. H. DEIBIG, cand. chem. A. GIEFER,  
Dipl.-Chem. L. HÖHR und cand. chem. A. WILDENAU

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Mainz

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Nach einer Übersicht über die geschichtliche Entwicklung der Polyoxymethylene wird über eigene Untersuchungen berichtet. Mit Hilfe ionischer Initiatoren lassen sich bei der Polymerisation von Trioxan oder Formaldehyd in Gegenwart geeigneter Überträger stabile Endgruppen einbauen. Trioxan bzw. monomerer Formaldehyd können mit einigen cyclischen Verbindungen und mit einigen Vinylverbindungen copolymerisiert werden. Ferner werden bekannte und neue Reaktionen an den Hydroxyl-Endgruppen von Polyoxymethylen-dihydraten beschrieben, durch die es möglich ist, thermisch und chemisch stabile Polyoxymethylene herzustellen. Abschließend wird auf den Abbau von Polyoxymethylenen eingegangen.

#### A. Einleitung

Schon in der 1. Mitteilung<sup>15)</sup> über hochpolymere Verbindungen hat H. Staudinger\*\*) die lineare Kettenstruktur des Paraformaldehyds beschrieben und die Molekülgröße diskutiert. Die darauf folgenden Untersuchungen<sup>1–13)</sup> über Polyoxymethylene gehören heute zweifellos zu den wichtigsten Arbeiten in der Entwicklung der makromolekularen Chemie. Ihr Wert wird noch dadurch erhöht, daß nunmehr neben dem relativ niedermolekularen Paraformaldehyd

\*) 15. Mittell. über Polyoxymethylene. 1. bis 13. Mittell. vgl. <sup>1–13)</sup>, 14. Mittell. W. Kern u. H. Cherdron, Makromolekulare Chem. 40, 101 [1960].

\*\*) Vgl. den Begrüßungsaufsatz zum 70. Geburtstag, Angew. Chem. 63, 229 [1951].

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 [1927].

<sup>3)</sup> H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Ruscidis u. O. Schweitzer, Liebigs Ann. Chem. 474, 145 [1929].

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. A 70, 193 [1929].

<sup>5)</sup> H. W. Kohlschütter, Liebigs Ann. Chem. 482, 75 [1930].

<sup>6)</sup> H. W. Kohlschütter, ebenda 484, 155 [1930].

<sup>7)</sup> H. Staudinger, R. Signer u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 398 [1931].

<sup>8)</sup> H. W. Kohlschütter u. L. Sprenger, Z. physik. Chem. Abt. B 16, 284 [1932].

<sup>9)</sup> E. Sauter, ebenda 18, 417 [1932].

<sup>10)</sup> E. Sauter, ebenda 21, 185 [1933].

<sup>11)</sup> H. Staudinger u. W. Kern, in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, S. 244 ff.

<sup>12)</sup> H. Staudinger u. W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1863 [1933].

<sup>13)</sup> W. Kern, Kolloid-Z. 61, 308 [1932].

<sup>14)</sup> W. Kern u. H. Cherdron, Makromolekulare Chem. 40, 101 [1960].

<sup>15)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1073 [1920].

auch hochmolekulare Polyoxymethylene, die Staudinger<sup>11)</sup> ebenfalls schon untersuchte, als Kunststoffe Bedeutung erlangen. Viele der klassischen Begriffe der makromolekularen Chemie haben sich aus den Untersuchungen an Polyoxymethylenen ergeben.

In den Abschnitten B und C soll ein Überblick über die Polyoxymethylene gegeben werden. Auf die überholten Anschauungen anderer Autoren über einen nicht-makromolekularen Bau (Mikellarstruktur), die bei der früheren Bearbeitung eine große Rolle gespielt haben, gehen wir nicht ein. Es werden zuerst relativ niedermolekulare Polyoxymethylene, die man aus wäßrigen Formaldehydlösungen erhalten kann, und danach solche, die durch Polymerisation aus wasserfreiem monomerem Formaldehyd bzw. aus Trioxan gewonnen werden, besprochen. In den späteren Abschnitten werden neuere Ergebnisse mitgeteilt.

#### B. Oligo-oxymethylene und andere relativ niedermolekulare Polyoxymethylene

Die drei wichtigsten Polyoxymethylene, die Staudinger und seine Mitarbeiter<sup>1–14)</sup> untersuchten, sind die

Polyoxymethylen-dihydrate  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O})_{n-1}-\text{CH}_2-\text{OH}$

Polyoxymethylen-diacetate  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_{n-1}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Polyoxymethylen-dimethylläther  $\text{H}_3\text{CO}-(\text{CH}_2-\text{O})_{n-1}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$

Sie haben die gleiche Kettenstruktur und unterscheiden sich nur in den Endgruppen. Dieser Unterschied macht sich in den chemischen Eigenschaften und der thermischen Beständigkeit sehr stark bemerkbar.

## I. Polyoxymethylen-dihydrate (Paraformaldehyde)

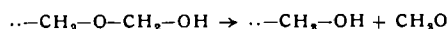
Sie werden in einfacher Weise durch Eindampfen wäßriger Formaldehydlösungen erhalten. Dabei spielen sich folgende physikalische und chemische Vorgänge ab:

1. Es destilliert Wasser ab; die Konzentration an Formaldehyd, der überwiegend als Hydrat<sup>11, 16-18</sup> (Methylen-diol) vorliegt, nimmt zu.

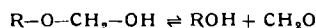
2. Das Methylendiol kondensiert zum Dimeren, Trimeren usw.; auch diese Oligomeren, die miteinander im Gleichgewicht stehen, können untereinander kondensieren.

Es ist deshalb verständlich, daß das Eindampfen wäßriger Formaldehydlösungen zu sehr verschiedenen Produkten führen kann. Sehr reine Formaldehydlösungen erhält man durch isotherme Destillation des Formaldehyds aus konzentrierten wäßrigen Formaldehydlösungen in reines Wasser in Quarzgefäßen<sup>18</sup>. Beim Eindampfen solcher Lösungen bemerkt man, daß nunmehr die nicht-katalysierte, langsame Polykondensation des Methylendiols geschwindigkeitsbestimmend für die Abdestillation des Wassers wird; man erhält Gallerten aus sehr niedermolekularen Produkten. Setzt man dagegen einer solchen Lösung nur Spuren einer Säure zu, so verdampft das Wasser wesentlich schneller; es werden höhermolekulare Polyoxymethylene ( $n \sim 100$ ) gebildet.

Die leichte thermische Abspaltbarkeit von Formaldehyd aus Dihydraten erklärt sich aus der Halbactalstruktur der Endgruppen:



Ähnlich zersetzen sich auch die Formaldehyd-Halbactale anderer Alkohole<sup>19</sup> (z. B. Butanol oder Cyclohexanol):



Trotz dieser leichten Zersetzlichkeit der Polyoxymethylen-dihydrate ist es gelungen<sup>11</sup>, durch Eindampfen reiner wäßriger Formaldehydlösungen Gemische von Oligo-oxymethylenen zu erhalten, aus denen durch Umkristallisation aus Aceton die Oligo-oxymethylen-dihydrate der Tabelle 1 gewonnen werden konnten.

Polymerisationsgrad $n$	CH <sub>2</sub> O		Fp [°C]
	ber. %	gef. %	
2-3	76,9 83,3	79,3	82-85
4	87,0	86,5	95-105 (Zers.)
6	90,9	90,9	
8	93,0	92,9	115-120 (Zers.)
12	95,2	95,0	

Tabelle 1. Oligo-oxymethylen-dihydrate (Auswahl)<sup>11</sup>

Wenn man auch nicht annehmen kann, daß die Oligomeren der Tabelle 1 völlig rein sind, so zeigt z. B. das Verhalten des am leichtesten zu erhaltenden Oktamerens, seine Umkristallisierbarkeit aus warmem Aceton, ja bei sehr vorsichtigem Arbeiten sogar aus Wasser, in Verbindung mit dem hohen CH<sub>2</sub>O-Gehalt und der Beständigkeit in reinem Zustande, daß hier ein Oligomeres relativ einheitlicher Molekülgröße vorliegt. Es ist bemerkenswert, daß die kristallisierten Oligomeren beständiger sind und reiner hergestellt werden können als das erste Glied der polymerhomologen Reihe, das vermutlich flüssige Methylendiol.

<sup>16</sup> B. Tollens u. F. Mayer, ebenda 21, 1566, 3503 [1888]; K. Kraut, Liebigs Ann. Chem. 258, 100 [1890]; F. M. Littscheid u. K. Thimme, ebenda 334, 1 [1904].

<sup>17</sup> F. Auerbach u. H. Barschall, Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 22, 584 [1905]; 27, 183 [1907]; 30, 195 [1909]; 47, 116 [1914].

<sup>18</sup> H. Hachenberg, Dissertation, Mainz 1955.

<sup>19</sup> Vgl. z. B. AP. 2848437 [1958]; EP. 793673 [1958]; DAS 1057086 [1959] (du Pont).

Bedauerlicherweise können bisher die Halbactal-Endgruppen, analytisch gesprochen der gebundene Wassergehalt der Dihydrate, nur indirekt als Differenz zum CH<sub>2</sub>O-Gehalt bestimmt werden. Auch die röntgenographische Bestimmung der Kettenlänge, die bei den Oligo-oxymethylen-diacetaten (vgl. Abschnitt B II) so erfolgreich war, gelingt hier nicht, vermutlich weil die Ebenen der endständigen Hydroxylgruppen sich aus ihrem Zonenverband nicht herausheben. So ist auch zu verstehen, daß die Oligomeren praktisch dieselben Debye-Scherrer-Diagramme zeigen<sup>11</sup>) wie hochmolekulare Polyoxymethylene.

Es ist bisher auch nicht gelungen, die Halbactal-Endgruppen der Oligo-oxymethylene unter Erhaltung der Kettenlänge umzusetzen, z. B. zu Diacetaten zu acetylieren; dies würde eine sehr günstige chemische Molekülgrößenbestimmung ermöglichen. Man hat sogar den Eindruck, daß solche Reaktionen bei hochmolekularen Polyoxymethylen-dihydraten (Polymerisationsgrad  $\sim 1000$ ), wie sie bei der Polymerisation von monomerem Formaldehyd oder von Trioxan (siehe Abschnitt E) erhalten werden, leichter gelingen; hierauf wird später eingegangen werden. Polyoxymethylen-dihydrate werden auch bei Raumtemperatur aus konzentrierten wäßrigen Formaldehydlösungen unter Zusatz von Schwefelsäure<sup>17</sup>) ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Polyoxymethylen) oder von Alkali<sup>7, 20</sup>) erhalten. Diese Polymeren sind zwar höhermolekular als die durch Eindampfen erhaltenen Paraformaldehyde; ihre durchschnittlichen Polymerisationsgrade dürften aber nicht höher als 200 liegen.

## II. Polyoxymethylen-diacetate

Descudé<sup>21</sup>) erhielt durch Umsetzung von Paraformaldehyd (1 Mol Monomereinheiten) mit Essigsäureanhydrid (1 Mol) bei Gegenwart von Zinkchlorid Mono- und Di-oxymethylen-diacetat. Staudinger und Lüthy<sup>1</sup>) konnten zeigen, daß man höhermolekulare Oligomere erhält, wenn man (ohne Zinkchlorid) die Polyoxymethylene im Überschuß anwendet. Noch wesentlicher als das Molverhältnis ist aber die Reaktionszeit. Staudinger, Signer und Russidis<sup>3</sup>) gelang bei 160-170 °C und kurzer Reaktionszeit die Herstellung von Polyoxymethylen-diacetaten bis zum Polymerisationsgrad  $\sim 50$ . Durch fraktionierte Destillation konnten die Oligomeren bis zum Polymerisationsgrad 5 rein dargestellt werden. Durch sehr sorgfältige fraktionierte Kristallisation aus Äther bzw. Chloroform wurden die Oligomeren der Polymerisationsgrade 6 bis 22 gewonnen<sup>2-4</sup>). Noch höhermolekulare, aber sicher nicht molekulareinheitliche Produkte erhielten Staudinger und Kern<sup>11</sup>) durch Umkristallisation aus Xylol bzw. Formamid. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl der bekannten Diacetate.

Neben den analytischen Daten wurden die Substanzen durch Molgewichtsbestimmungen und physikalische Konstanten charakterisiert. Besonders wesentlich waren rönt-

Polymerisationsgrad $n$	CH <sub>2</sub> O		(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O		Fp [°C]
	ber. %	gef. %	ber. %	gef. %	
1	22,7	22,9	77,3	77,2	-23
4	54,1	53,8	45,9	45,9	7
8	70,2	69,5	29,8	30,0	32-34
12	77,9	77,8	22,1	22,0	73-75
16	82,5	82,3	17,5	17,2	93-95
20	85,5	85,2	14,5	14,5	111-112
25 *)	88,1	87,7	11,9	11,7	135-145
35 *)	91,3	91,0	8,7	9,1	150-157

\*) keine molekulareinheitlichen Produkte.

Tabelle 2. Oligo-oxymethylen-diacetate (Auswahl)<sup>3, 11</sup>)

<sup>20</sup> C. Mannich, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 160 [1919].

<sup>21</sup> M. Descudé, Ann. Chimie 29, 502 [1903].

genographische Untersuchungen von G. Mie und J. Hengstenberg<sup>2, 22)</sup>, die einen weiteren Beweis für die lineare Struktur der Oligo-oxymethylen-diacetate lieferten. Die Kettenmoleküle liegen in den Molekülgittern parallel. Man beobachtet Interferenzen, die der chemischen Kettenlänge entsprechen (Länge des Grundbausteins CH<sub>2</sub>O 1,9 Å, Länge der beiden Acetyl-Endgruppen einschließlich ihrer zwischenmolekularen Abstände ~ 8 Å) und die man heute als Langperioden bezeichnen würde. Mit diesen Untersuchungen waren die Oligo-oxymethylen-diacetate vor nunmehr fast 30 Jahren die bestbekannte polymerhomologe Reihe, auch dann, wenn man sie mit den normalen Paraffinen vergleicht. Diese Ergebnisse haben sehr wesentlich zur Kenntnis der molekularen Struktur makromolekularer Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre beigetragen.

### III. Polyoxymethylen-dimethyläther

Bei der Bedeutung der Schlußfolgerungen für die makromolekulare Chemie ist es verständlich, daß entsprechende Untersuchungen an einer weiteren polymerhomologen Reihe ausgeführt wurden. Hier war weniger das Ziel, molekulareinheitliche Oligomere zu isolieren und zu charakterisieren. Es galt vielmehr zu erkennen, bis zu welchen Polymerisationsgraden solche Polyoxymethylen-dimethyläther hergestellt werden können. Nachdem schon bei reinen Diacetaten (Polymerisationsgrad ~ 50) mit ihren endständigen Estergruppen gefunden worden war<sup>11)</sup>, daß sie auch nach vielen Monaten nicht nach Formaldehyd riechen (im Gegensatz zu den Dihydraten), daß sie außerdem ohne Veränderung umkristallisierbar sind und sich erst bei 190 °C (ohne Zusatz von Stabilisatoren oder Antioxydantien!) merklich zersetzen, konnte man bei den Dimethyläthern infolge ihrer Acetalstruktur noch eine höhere Beständigkeit erwarten. Tabelle 3 zeigt eine Auswahl der untersuchten Oligo-oxymethylen-dimethyläther.

Polymerisationsgrad n (Durchschnitt)	CH <sub>2</sub> O		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O		Fp [°C]
	ber. %	gef. %	ber. %	gef. %	
6	79,64	79,7	20,36	18,5	31–34
15	90,74	90,5	9,26	—	109–111
23	93,70	92,7	6,30	5,5	140–143
33	95,50	94,8	4,50	4,1	152–156
50	97,02	97,1	2,98	2,9	161–163
80	98,11	98,0	1,89	1,9	165–170
100	98,50	98,4	1,50	1,5	170–180

Tabelle 3. Oligo-oxymethylen-dimethyläther (Auswahl)<sup>11)</sup>

Die Reindarstellung der Dimethyläther gelang vor allem deshalb, weil als Lösungsmittel für die höhermolekularen Produkte, die in γ-Polyoxymethylenen enthalten sind, Formamid (bei ~145 °C) angewandt werden konnte<sup>11)</sup>. In diesem Lösungsmittel zersetzen sich Polyoxymethylene (Polymerisationsgrad ~100), die endständige Hydroxylgruppen haben, in kurzer Zeit; die Moleküle, die ausschließlich Methoxylendgruppen besitzen, sind dagegen so beständig, daß sie ohne Schwierigkeit durch Ausfällung in Wasser erhalten werden können.

An den Produkten der Tabelle 3 konnten ohne Gefahr der Zersetzung kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Campher ausgeführt werden; diese Messungen bestätigten die chemisch bestimmten Molekulargewichte. Viscosimetrische Messungen in Formamid (bei 145 °C) zeigten die Gültigkeit der Staudingerschen Viscositätsbeziehung.

Damals gelang es noch nicht, noch höhermolekulare Polyoxymethylen-dimethyläther aus γ-Polyoxymethylen zu erhalten. Dies ist heute durch Fraktionierung von γ-Polyoxymethylenen, welche eine breite Molekulargewichtsverteilung besitzen, möglich. Durch stufenweise Abkühlung der heißen Lösung in Dimethylformamid wurden verschiedene Fraktionen gewonnen, deren höchstmolekulare einen Polymerisationsgrad von etwa 500 besitzt<sup>23)</sup>. Unabhängig davon wurde von Überreiter<sup>24)</sup> eine ähnliche Fraktionierungsmethode für Polyäthylene entwickelt.

<sup>22)</sup> G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 435 [1927].

<sup>23)</sup> L. Höhr, Diplomarbeit, Mainz 1959.

<sup>24)</sup> K. Überreiter u. T. Götz, Makromolekulare Chem. 29, 61 [1959].

Erwartungsgemäß sind die Dimethyläther außerordentlich beständig; Formaldehydgeruch tritt selbst nach jahrelanger Lagerung nicht auf. Alkalien spalten nicht, wohl aber Säuren. Bei der Säurehydrolyse werden CH<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>OH gebildet; dies gestattet die quantitative Bestimmung der beiden Molekülbausteine (vgl. Tabelle 3). Die thermische Beständigkeit der Produkte, die früher<sup>3, 11)</sup> nur qualitativ bestimmt, aber doch erkannt wurde, ist ungewöhnlich gut<sup>14)</sup>, besonders wenn man unter Stickstoff arbeitet und so Autoxydation ausschließt.

## C. Hochpolymere Polyoxymethylene durch Polymerisation von Formaldehyd und von Trioxan

### I. Kurze Übersicht über die Freiburger Arbeiten

Während man aus wäßrigen Formaldehydlösungen durch Eindampfen und auch mit Hilfe saurer<sup>17)</sup> oder basischer<sup>20)</sup> Katalysatoren ohne besondere Maßnahmen nur relativ niedermolekulare Polymere, wie sie in Abschnitt B beschrieben wurden, erhält, polymerisiert flüssiger oder in indifferenten Lösungsmitteln gelöster, wasserfreier monomerer Formaldehyd bei tiefen Temperaturen zu mehr oder weniger durchsichtigen, harten und zähen Massen bzw. pulverigen Produkten<sup>11, 13, 25)</sup>. Diese erweichen bei höherer Temperatur und können zu Filmen gepreßt und zu Fäden ausgezogen werden. Diese Beobachtungen<sup>11, 13)</sup>, die schon 1930 gemacht wurden, zeigten eindeutig, daß es sich hier um sehr hochmolekulare Polyoxymethylene handeln mußte, die deshalb „Eu-Polyoxymethylene“ genannt wurden. Denn alle zuvor durch Polykondensation erhaltenen Polyoxymethylene konnten zwar — die Dihydrate nur in geschlossenen Gefäßen — geschmolzen werden, gaben dabei aber nur dünnflüssige, leichtbewegliche Schmelzen, die weder zu harten Gläsern noch zu zähen Filmen, sondern zu undurchsichtigen, weißen und bröckeligen Massen erstarrten.

Der Polymerisationsprozeß wurde als Kettenreaktion mit Hilfe angeregter Moleküle formuliert. Es wurde erkannt<sup>11)</sup>, daß die Polymerisation auch in Lösung (z. B. in Äther) ausgeführt werden kann und daß zur Erzielung hochmolekularer Produkte der Formaldehyd möglichst wasserfrei sein soll; dies wurde in einer Ganzglasapparatur durch Vorpolymerisation und mindestens zweifache fraktionierte Destillation bei tiefen Temperaturen erreicht; dies war die einfachste Methode, um die während der Vorpolymerisation entstandenen Polymeren vom monomeren Formaldehyd abzutrennen<sup>25a)</sup>. Die Polymerisation wird durch Bortrichlorid oder durch Trimethylamin beschleunigt<sup>11)</sup>; sie kann also sowohl kationisch als auch anionisch erfolgen.

In Übereinstimmung mit Trautz und Ufer<sup>26)</sup> zeigte sich, daß sehr reiner, gasförmiger Formaldehyd nur geringe Polymerisationsneigung zeigt; kleine Mengen von Feuchtigkeit katalysieren die Reaktion, ebenso geringe Spuren von Säuren oder Alkali.

Die Polymerisation des wasserfreien Formaldehyds ergab bei sehr tiefer Temperatur (–80 °C) die höchstmolekularen Produkte<sup>11)</sup>. Dies konnte durch das Schmelzverhalten festgestellt werden; man erhält bei Temperaturen über 200 °C sehr zähflüssige Schmelzen.

Kohlschütter<sup>5, 8)</sup> fand, daß bei der Sublimation von Trioxan (1.3.5-Trioxa-cyclohexan) im Vakuum ebenfalls sehr hochmolekulare Polyoxymethylene entstehen, deren Eigenschaften den aus monomerem Formaldehyd gewonnenen Produkten ähnlich sind (vgl. Abschnitt D I).

Die Makromoleküle der Polyoxymethylene sind wie die Moleküle der Oligomeren linear gebaut. Man hat bisher

<sup>25)</sup> F. Walker, J. Amer. chem. Soc. 55, 2821 [1933].

<sup>25a)</sup> W. Kern, Dissert., Freiburg i. Br. 1930.

<sup>26)</sup> M. Trautz u. E. Ufer, J. prakt. Chem. 113, 105 [1926].

keine Veranlassung, Verzweigungen anzunehmen; ja man kann sich weder die Bildung noch die Struktur von Verzweigungen vorstellen, wenn man nicht sehr unwahrscheinliche Annahmen machen will.

Der weiteren Bearbeitung der „Eupolyoxymethylene“ standen aber einige Hindernisse im Wege. Zwar war eindeutig festgestellt worden, daß diese Polymeren thermisch stabiler waren<sup>21)</sup>, also eine geringere Neigung zur Formaldehyd-Abspaltung zeigten als die zuvor bekannten, relativ niedermolekularen Produkte mit Halbacetal-Endgruppen. Es wurde auch vermutet, daß diese höhere Stabilität mit dem höheren Molgewicht in Zusammenhang stehe, vielleicht aber auch durch stabile Endgruppen, die bei der Polymerisation gebildet würden, verursacht sein könnte; die Entstehung solcher Endgruppen wurde auf eine Reaktion zurückgeführt, die man heute Übertragung nennt. Nachdem die Umsetzung halbacetalischer Endgruppen mit Essigsäureanhydrid bei oligomeren und relativ niedermolekularen Polyoxymethylenen gelungen war, konnte zudem erwartet werden, daß solche Umsetzungen auch bei hochmolekularen Produkten möglich seien und zu einer Stabilisierung führen.

Besonders hemmend war das Fehlen geeigneter Lösungsmittel, in denen man die hochmolekularen Polyoxymethylene hätte untersuchen können. Auch fehlten 1930 noch die technologischen Voraussetzungen der Kunststoff-Verarbeitung für solche Polymere. So wurden die Arbeiten nicht fortgesetzt und erst mehr als 10 Jahre später in den Laboratorien der Du Pont de Nemours in Wilmington (USA) aufgegriffen<sup>19, 27-33)</sup>.

## II. Die Entwicklung der Polyoxymethylene zu Kunststoffen

Es besteht hier nicht die Absicht, eine vollständige Darstellung und Literaturübersicht zur Entwicklung des Gebietes zu geben; es sollen aber einige Gesichtspunkte herausgegriffen werden, die besonders wichtig erscheinen.

### 1. Lösungsmittel und Molekulargewichte

Ein bedeutender Fortschritt war das Auffinden von Lösungsmitteln<sup>31)</sup> für sehr hochmolekulare Polyoxymethylene. Eine Reihe von Phenolen, insbesondere Halogenphenole, lösen Polyoxymethylene bei Temperaturen um 100 °C; solche Lösungen (1-proz.) gelieren beim Abkühlen auf etwa 60 °C. Immer noch fehlen aber Lösungsmittel, die bei Zimmertemperatur lösen; dies zeigt die große und technisch sehr wichtige Beständigkeit der Polyoxymethylene gegen Lösungsmittel. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, Anilin,  $\gamma$ -Butyrolacton, Nitrobenzol, Cyclohexanol und einige andere Solventien lösen hochmolekulare Polyoxymethylene erst bei einer Temperatur von 130–150 °C. Man kann darin Polyoxymethylene mit Äther- oder Ester-Endgruppen lösen, ohne daß sie sich in angemessenen Zei-

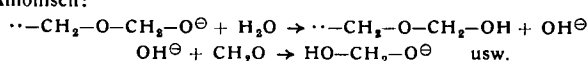
ten verändern, und an solchen Lösungen Untersuchungen vornehmen. So konnten viscosimetrische und osmotische Messungen im Molgewichtsbereich von etwa 20000 bis 100000 (Polymerisationsgrade 700 bis 3300) ausgeführt werden.

Die osmotischen Molgewichte und diejenigen, die aus analytischen Daten (Endgruppen) erhalten wurden, stimmen gut überein<sup>28)</sup>. Die Molekülgrößenverteilung scheint eng zu sein.

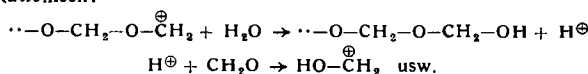
### 2. Reinigung des monomeren Formaldehyds

Bei der Polymerisation von monomerem Formaldehyd erhält man unter üblichen Bedingungen Polymere, die bei höherer Temperatur leicht depolymerisieren, und zwar vom Kettenende her. Man muß annehmen, daß bei der kationischen und anionischen Polymerisation Spuren von Wasser kettenübertragend wirken und dadurch weniger hochmolekulare Polyoxymethylene mit Halbacetal-Endgruppen erzeugen:

Anionisch:



Kationisch:



Deshalb ist es wichtig, möglichst wasserfreien, monomeren Formaldehyd einzusetzen. Es ist zweckmäßig, den monomeren Formaldehyd in zwei Stufen zu trocknen.

In der ersten Stufe erhält man einigermaßen wasserfreien Formaldehyd nach folgenden Methoden: bei der thermischen Zersetzung von Paraformaldehyd<sup>34)</sup>, suspendiert in Paraffinöl, unter vermindertem Druck; ferner durch Pyrolyse<sup>19)</sup> von Cyclohexyl-hemiformal (hergestellt aus 60-proz. wäßriger Formaldehydlösung und Cyclohexanol durch Abdestillieren des Wassers im Vakuum) bei etwa 140 °C; durch wiederholte fraktionierte Destillation von wäßrigen Formaldehydlösungen<sup>35)</sup>; durch Zersetzung von Dämpfen des Trioxans (hergestellt durch Destillation einer 60-proz. wäßrigen Lösung von Formaldehyd, welche 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält) an festen sauren Katalysatoren bei 220 °C<sup>48)</sup>.

So hergestellter, schon ziemlich wasserfreier Formaldehyd muß in den meisten Fällen in einer zweiten Stufe noch weiter getrocknet und gereinigt werden. Dies geschieht z. B. durch „Vorpolymerisation“; man läßt absichtlich bis zu 20% des Monomeren polymerisieren und verwirft dieses Vorpolymerisat; dabei werden Wasser und andere Verunreinigungen im Vorpolymerisat gebunden und so entfernt.

Die Vorpolymerisation gasförmigen Formaldehyds kann an Gefäßwänden und Füllkörpern bei etwa –10 °C erreicht werden<sup>37)</sup>; man kann den Formaldehyd auch in organischen Lösungsmitteln (z. B. Cyclohexan) bei 20 °C waschen, wobei in diesem Lösungsmittel partielle Polymerisation eintritt<sup>37)</sup>, oder auch bei höherer Temperatur (120 °C) durch Lösungsmittel wie Polyäthylenglykol-dialkyläther hindurchleiten<sup>38)</sup>. Schließlich kann die Vorpolymerisation bei tiefer Temperatur auch in dem Lösungsmittel, das man bei der Polymerisation verwenden will, durchgeführt werden; vor der eigentlichen Polymerisation trennt man dann das Vorpolymerisat ab<sup>39)</sup>.

### 3. Technische Ausführung der Polymerisation; Lösungsmittel

Der gereinigte Formaldehyd soll weniger als 0,1 % Wasser enthalten. Man polymerisiert in Verdünnung in inerten organischen Lösungsmitteln; die Polymerisation in Substanz ist wegen der hohen Polymerisationswärme viel zu gefährlich. Das entstehende Polymere ist im Reaktionsmedium völlig unlöslich; es fällt meist in fein dispergierter Form an und kann durch Filtrieren oder Abschleudern

<sup>27)</sup> C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald u. J. O. Punderson, J. appl. Polymer Sci. 1, 158 [1959].

<sup>28)</sup> T. A. Koch u. P. E. Lindvig, ebenda 1, 164 [1959].

<sup>29)</sup> C. F. Hammer, T. A. Koch u. J. F. Whitney, ebenda 1, 169 [1959].

<sup>30)</sup> W. H. Linton u. H. H. Goodman, ebenda 1, 179 [1959].

<sup>31)</sup> R. G. Alsop, J. O. Punderson u. G. F. Leverett, ebenda 1, 185 [1959].

<sup>32)</sup> H. Solow, Fortune, Aug. 1959, 117.

<sup>33)</sup> G. M. Kline, Mod. Plastics 35, Nr. 4, 153 [1957].

<sup>34)</sup> Vgl. z. B. AP. 2460592 [1949]; DAS 1037127 [1958] (Du Pont).

<sup>35)</sup> AP. 2790755 [1957]; 2824051 [1958]; DAS 1052971 [1959] (Du Pont).

<sup>36)</sup> EP. 725642 [1955] (Du Pont).

<sup>37)</sup> Vgl. z. B. AP. 2841570 [1958] (Du Pont).

<sup>38)</sup> AP. 2780652 [1957] (Du Pont).

<sup>39)</sup> Vgl. z. B. AP. 2841570 [1958]; DAS 1000152 [1954] (Du Pont).

<sup>40)</sup> FP. 1082519 [1954] (Du Pont).

<sup>41)</sup> EP. 748836 [1956]; FP. 1082519 [1954]; Belg. P. 558693 [1957]; DAS 1037705 [1958] (Du Pont).

<sup>42)</sup> FP. 1082519 [1954]; DAS 1000152 [1957], 1037127 [1958] (Du Pont).

<sup>43)</sup> AP. 2734889 [1957]; DBP. 962116 [1957] (Du Pont).

<sup>44)</sup> EP. 793673 [1958] (Du Pont).

<sup>45)</sup> AP. 2848437 [1958] (Du Pont).

<sup>46)</sup> EP. 796862 [1958] (Du Pont).

<sup>47)</sup> EP. 796863 [1958] (Du Pont).

<sup>48)</sup> EP. 770717 [1957] (Du Pont).

<sup>49)</sup> AP. 2795571 [1957] (Du Pont).

<sup>50)</sup> Belg. P. 570884 [1958] (Du Pont).

<sup>51)</sup> EP. 748856 [1956] (Du Pont).

<sup>52)</sup> DAS 1066739 [1959] (Du Pont).

<sup>53)</sup> AP. 2512950 [1950] (Du Pont).

leicht vom Lösungsmittel befreit werden. Technisch wertvolle Produkte soll man am besten bei möglichst rascher Polymerisation erhalten. In den meisten Patentbeispielen wird nach folgenden Methoden gearbeitet: a) Trockener, gasförmiger Formaldehyd wird etwa bei +30 °C unter Rühren und trockenem Stickstoff in ein Initiatorhaltiges Lösungsmittel eingeleitet; die Methode kann kontinuierlich gestaltet werden. b) Zu einer verdünnten Lösung des wasserfreien Formaldehyds wird bei etwa -60 °C der Initiator zugegeben.

Als Lösungsmittel werden meist Kohlenwasserstoffe angegeben, z. B. Propan, Heptan, Petroläther, Cyclohexan, Dekalin, Benzol, Toluol, Xylol; aber auch Äther (Dimethyläther, Diäthyläther) und chlorierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid). Auch der Zusatz nichtionischer Dispergiermittel (0,2–2 %), z. B. ein mit langkettigen Alkoholen veräthertes Polyäthylenglykol, wurde vorgeschlagen<sup>40</sup>; diese sollen u. a. ein sehr feinkörniges Polymeres ergeben, das die nachfolgende Umsetzung der Endgruppen erleichtert.

#### 4. Initiatoren der Polymerisation

Der monomere Formaldehyd polymerisiert selbst bei -80 °C spontan. Der Zusatz von Katalysatoren ist also nicht unbedingt notwendig; er ist aber zur besseren Beherrschung der Polymerisation zweckmäßig.

Als Initiatoren werden genannt:

a) Amine, meist tertiäre (etwa 0,2 %, bezogen auf Formaldehyd): Tri-n-butylamin, Octadecyl-dimethylamin, Diphenylamin, Morpholin, Hydrazin und andere. Es werden sehr hochmolekulare Produkte erhalten<sup>41</sup>).

b) Phosphine, Arsine, Stibine (etwa 0,05 %, bezogen auf Formaldehyd): Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Trinaphthylarsin, Triäthylstibin. Triphenylphosphin ist wesentlich wirksamer als Triphenylamin oder andere Amine<sup>42</sup>).

c) Metallecarbonyle (von Metallen der 8. Gruppe des periodischen Systems, etwa 0,005 %, bezogen auf Formaldehyd): Fe-, Co- und Ni-Carbonyl<sup>43</sup>).

d) Onium-Verbindungen (1 bis 2 mg/l Reaktionsmedium): Tetra-n-butylammoniumjodid, Dimethyl-dioctadecylammoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumjodid, Tributylsulfoniumjodid<sup>44</sup>).

e) Metallorganische Verbindungen, Alkoholate und Salze vom Typ  $R_nMe$  (Me = Metalle, auch Übergangselemente; R = Alkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl; etwa 0,05 % des eingesetzten Formaldehyds): Phenyllithium, Natriumdecanolat, Methylmagnesiumjodid, Calciumhydrid, Aluminiumtriisopropylat, Dimethylleadmum, Triphenylwismut, Diphenylquecksilber, Diphenylzinn (letzteres liefert die höchsten Molgewichte)<sup>45</sup>).

Man kann annehmen, daß Amine, Phosphine, metallorganische Verbindungen, Alkoholate und Salze von Carbonsäuren anionisch wirksam sind; doch lassen sich in einigen Fällen noch keine sicheren Aussagen machen.

#### 5. Überträger der Polymerisation; Molekulargewichte

Wasser, Methanol, Ameisensäure<sup>46</sup>), Essigsäureanhydrid, Äthylacetat<sup>47</sup>) und andere Stoffe werden in geeigneten Mengen bei der Polymerisation des monomeren Formaldehyds zugesetzt, um die Gewinnung bestimmter Durchschnittsmolekulargewichte zu erzielen. Aus verarbeitungstechnischen Gründen ist der Molgewichtsbereich zwischen 30000 und 50000 besonders wichtig<sup>47</sup>). Polyoxymethylene mit diesen Molgewichten sind z. B. zum Spritzguß gut geeignet und besitzen sehr gute mechanische Eigenschaften.

#### 6. Umsetzungen an halbacetalischen Endgruppen

Um die Formaldehyd-Abspaltung (Depolymerisation vom Kettenende her) bei den hohen Temperaturen, die bei der Verarbeitung notwendig sind, zu vermeiden, müssen die instabilen Halbacetal-Endgruppen in thermisch stabile Endgruppen übergeführt werden. Dies geschieht technisch durch Acetylierung<sup>27, 48</sup>); aber auch andere Methoden führen zum Ziel (vgl. Abschnitt E).

Zur Stabilisierung gegen Autoxydation und andere Einflüsse vergleiche man Abschnitt F I und II.

#### 7. Eigenschaften der Polyoxymethylene

Die hochmolekularen, aus monomerem Formaldehyd erhaltenen Polyoxymethylene sind kristalline Polymere mit einem relativ scharfen Schmelzpunkt von 175–180 °C<sup>29</sup>); die Dichte beträgt bei einer Kristallinität von etwa 75 % 1,425 g·cm<sup>-3</sup><sup>33</sup>). Schon Hengstenberg<sup>2</sup>) und Sauter<sup>9, 10, 22</sup>) haben festgestellt (diese Ergebnisse wurden durch IR-Messungen<sup>54</sup>) bestätigt), daß Polyoxymethylene in einem hexagonalen Gitter kristallisieren. Die Polymerketten sind in der Elementarzelle in einer 4-zähligen Helix mit 9 CH<sub>2</sub>O-Grundbausteinen angeordnet. Unter geeigneten Bedingungen bilden sich Sphärolite aus, deren Größe z. B. von der Temperatur bei der Kristallisation abhängt<sup>29</sup>).

Die Polyoxymethylene haben sehr gute mechanische und technologische Eigenschaften<sup>33</sup>), die ihre Verwendung auch auf Gebieten möglich machen, die bislang im wesentlichen den Metallen vorbehalten waren.

#### D. Die Polymerisation des Trioxans

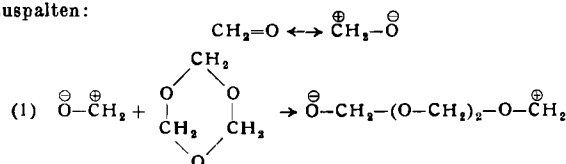
Polyoxymethylene wurden, wie schon kurz in Abschnitt CI beschrieben, auch durch Polymerisation von Trioxan, dem cyclischen Trimeren des Formaldehyds, erhalten<sup>5, 8, 49, 55, 58, 59</sup>). Trioxan ist wegen seiner Beständigkeit im Gegensatz zum monomeren Formaldehyd bequem zu handhaben und leicht zu reinigen. Da es weniger heftig und deshalb besser kontrollierbar und reproduzierbar polymerisiert als der monomere Formaldehyd, eignet es sich auch besser für kinetische Untersuchungen. Infolgedessen wurde die Polymerisation des Trioxans in neuerer Zeit eingehend bearbeitet.

#### I. Polymerisation des Trioxans bei der Sublimation im Vakuum

Bei der Sublimation von wasserfreiem Trioxan<sup>5, 8, 34</sup>) im Wasserstrahl-Vakuum wurde beobachtet<sup>5, 8, 55</sup>), daß ein geringer Teil desselben anscheinend spontan zu sehr hochmolekularen und beständigen Polyoxymethylenen polymerisiert. Diese Sublimationspolymerisation konnte mit in üblicher Weise gereinigtem Trioxan reproduziert werden<sup>56</sup>).

Um zu prüfen, ob monomeres Trioxan tatsächlich spontan polymerisieren kann, wurde es über Natrium destilliert und zur Entfernung letzter Spuren freien Formaldehyds im Vakuum durch eine Schicht von Silberoxyd-Pulver und ein Knäuel von Natriumdraht sublimiert<sup>56</sup>). Das so erhaltene reine Trioxan hinterließ auch nach wiederholter Vakuumsublimation kein Polyoxymethylen mehr. Erst nachdem Spuren von gasförmigem monomerem Formaldehyd zugefügt wurden, erfolgte bei der Sublimation im Vakuum wieder die übliche partielle Polymerisation. Die Sublimationspolymerisation beruht demnach nicht auf einer spontanen Öffnung des Trioxanringes; sie wird vielmehr durch monomeren Formaldehyd ausgelöst<sup>56</sup>).

Zur Deutung dieses experimentellen Befundes könnte man annehmen, daß der monomere Formaldehyd wegen seiner starken Polarität in der Lage ist, den Trioxanring nach Gl. (1) ionisch aufzuspalten:



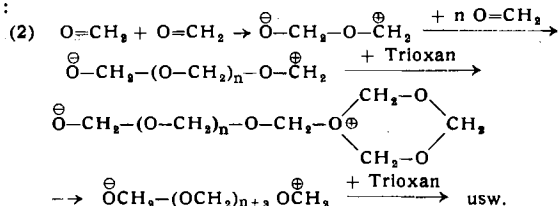
<sup>54</sup>) A. Novak u. E. Whalley, Trans. Faraday Soc. 55, 1484 [1959].

<sup>55</sup>) D. L. Hammick u. A. R. Boeree, J. chem. Soc. [London] 127, 2738 [1922].

<sup>58a</sup>) Belg. P. 585980 [1959] (Farbwerke Hoechst).

<sup>59</sup>) V. Jaacks, Dissertation, Mainz 1959.

Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch die Tatsache, daß geschmolzenes oder in inerten, wasserfreien Lösungsmitteln gelöstes Trioxan selbst bei langer Reaktionszeit und höherer Temperatur durch monomeren Formaldehyd nicht polymerisiert wird. Eine andere Möglichkeit zur Deutung der Sublimationspolymerisation des Trioxans basiert auf einer Beobachtung von H. W. Kohlschütter<sup>56,57</sup>); wasserfreier gasförmiger Formaldehyd neigt besonders stark dazu, auf der Oberfläche von kristallinem Trioxan zu polymerisieren. Es ist nun denkbar, daß dabei Oligo-oxymethylenketten mit kationischen Kettenenden entstehen; durch diese kann dann die kationische Polymerisation des Trioxans ausgelöst werden:



Da wachsende Polyoxymethylenketten leicht monomeren Formaldehyd abspalten, wird dieser bei der Sublimationspolymerisation des Trioxans nicht verbraucht, sondern im Gegenteil neu gebildet. Geringste Spuren von Formaldehyd können deshalb die Polymerisation einer beträchtlichen Menge des reinsten Trioxans zur Folge haben<sup>56,57</sup>).

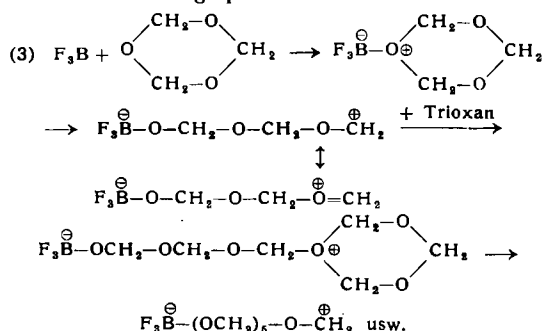
## II. Polymerisation des Trioxans mit kationischen Initiatoren

Während bei der Vakuumsublimation von formaldehydhaltigem Trioxan nur eine langsame und unvollständige Polymerisation erfolgt, bewirken typisch kationische Initiatoren eine rasche und quantitative Polymerisation des reinen Trioxans. Geeignete Initiatoren sind Borfluorid, Borfluorid-Ätherat<sup>56</sup>), Aryldiazonium-fluoroborate<sup>55a</sup>), Antimontrifluorid<sup>49</sup>) und andere *Friedel-Crafts*-Katalysatoren sowie elementares Jod<sup>51a</sup>). Besonders aktiv sind Perchlorsäure<sup>51a, 58</sup>) und Acetylperchlorat<sup>59</sup>); mit letzterem wurden kinetische Kettenlängen von mehr als  $10^6$  erreicht. Unter geeigneten Bedingungen, vor allem bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser, können aus Trioxan leicht Polymere mit Molekulargewichten um 40000 erhalten werden.

Man kann das Trioxan in der Schmelze zwischen 65 und 120 °C polymerisieren. Weniger heftig und besser reproduzierbar ist die Polymerisation in inerten organischen Lösungsmitteln. Als solche kommen u. a. Nitrobenzol, Cyclohexan und Methylenchlorid in Frage<sup>56, 58, 59</sup>).

## III. Zur Kinetik der Polymerisation des Trioxans; Induktionsperiode

Die Hauptmerkmale der Kinetik der kationischen Polymerisation von Trioxan wurden am System Trioxan-Methylenchlorid-Borfluorid untersucht<sup>56, 57</sup>). Im Gegensatz zur kationischen Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist bei der Trioxanpolymerisation ein ionogener Cokatalysator neben dem Borfluorid nicht notwendig; der Trioxanring kann anscheinend durch direkten Angriff der Ansolvosäure aufgespalten werden:



<sup>57</sup>) W. Kern u. V. Jacks, Vortr. Internat. Sympos. Makromolekulare Chemie, Moskau 1960; J. Polymer Sci., im Druck.

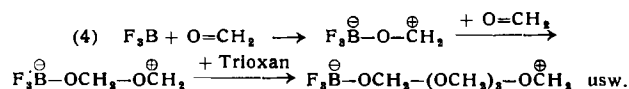
<sup>58</sup>) H. Baader, Diplomarbeit, Mainz 1960.

<sup>59</sup>) A. Wildenau, unveröffentl.

Bei allen Initiatoren wurde bei der Polymerisation des Trioxans eine Induktionsperiode beobachtet. Während dieser bildet sich aus dem Trioxan noch kein Polyoxymethylen, sondern nur monomeres Formaldehyd. Erst wenn der Formaldehyd eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration erreicht hat, beginnt die eigentliche Polymerisation. Diese Gleichgewichtskonzentration ist für die jeweilige Reaktionstemperatur charakteristisch (z. B. 2 g CH<sub>2</sub>O/l bei 30 °C); sie bleibt während der anschließenden Polymerisation des Trioxans konstant.

Verschiedentlich wurde festgestellt, daß während einer Polymerisation nicht nur Monomermoleküle an die wachsenden Kettenenden angelagert, sondern in geringerer Anzahl auch wieder abgespalten werden können. (Über das „ceiling-Gleichgewicht“ bei der Styrolpolymerisation vgl.<sup>60</sup>)) So werden auch die aus Trioxan und Borfluorid gebildeten Oligo-oxymethylen-Kationen zunächst rasch zu monomeren Formaldehyd abgebaut. Polyoxymethylen-Kationen sind in einem Medium, welches keinen monomeren Formaldehyd enthält, unbeständig. Das Wachstum der Polymerketten bei der Trioxan-Polymerisation ist erst dann möglich, wenn monomeres Formaldehyd und Polyoxymethylen-Kationen miteinander im kinetischen Gleichgewicht stehen; bei Erreichen der Gleichgewichtskonzentration wird also der monomere Formaldehyd mit der gleichen Geschwindigkeit an die Polyoxymethylen-Kationen wieder angelagert, wie er durch Abspaltung entsteht. Fügt man deshalb zu einer Trioxanlösung eine der Gleichgewichtskonzentration äquivalente Menge an freiem Formaldehyd zu, so wird die Polymerisation des Trioxans durch Zugabe kationischer Initiatoren ohne Induktionsperiode initiiert.

Während der Induktionsperiode und zu Beginn der eigentlichen Polymerisation des Trioxans wurde eine Beschleunigung der Reaktion (Verbrauch von Trioxan) beobachtet. Diese wird vor allem darauf zurückgeführt, daß bei der Polymerisation von Trioxan mit Bortrifluorid keine wirksame Abbruchreaktion erfolgt; dadurch wächst im Laufe der Polymerisation die Zahl der wachsenden Polymerkationen und entsprechend auch die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein zusätzlicher Grund für die besonders starke Beschleunigung der Reaktion während der Induktionsperiode ist vermutlich eine zweite Startreaktion (4), an welcher der monomere Formaldehyd beteiligt ist:



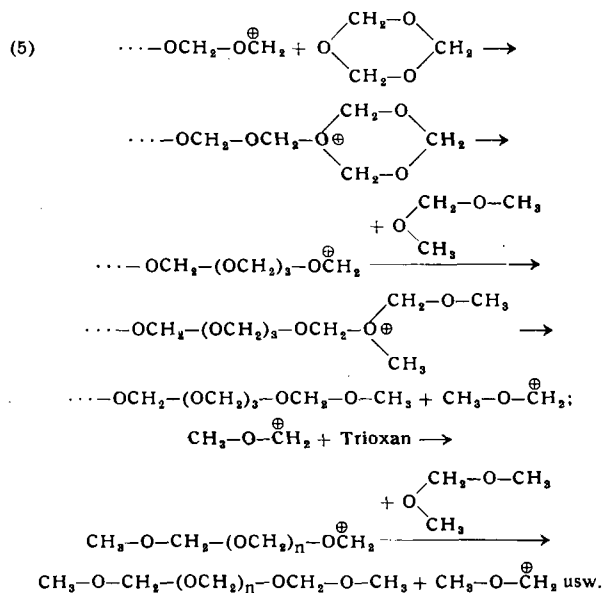
Es wird angenommen, daß diese Startreaktion mit wachsender Konzentration des monomeren Formaldehyds im Laufe der Induktionsperiode steigende Bedeutung gewinnt.

## IV. Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation des Trioxans; thermisch und chemisch stabile Polyoxymethylene

Aus Trioxan dargestellte Polyoxymethylene sind ebenso wenig wie die durch Polymerisation von monomeren Formaldehyd erhaltenen Polymeren thermisch stabil. Ohne eine nachträgliche Einführung stabiler Endgruppen, z. B. durch Acetylierung, bauen sie beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 150 °C rasch zu monomeren Formaldehyd ab. Es gelang jedoch, durch Zusatz geeigneter Kettenüberträger schon während der Polymerisation des Trioxans Alkoxy- bzw. Acyloxy-Endgruppen in die Polymerketten einzubauen und so in einem Arbeitsgang direkt thermisch sta-

<sup>60</sup>) F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Proc. Roy. Soc. [London] 212, 96, 207 [1952]; Nature [London] 162, 705 [1948].

bile Produkte zu erhalten<sup>56,58</sup>). Bei der Übertragung mit reaktionsfähigen Äthern (z. B. Dibenzyläther, Diallyläther, Diisopropyläther) oder mit Acetalen (z. B. Dimethyl- oder Diäthylformal) entstehen nach Gl. (5) Polyoxymethylene mit Äther-Endgruppen.

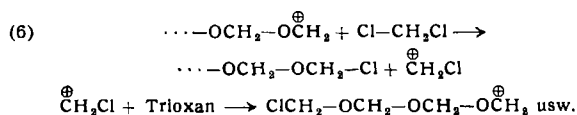


Die Übertragungskonstante des Dimethylformals bei der Polymerisation des Trioxans in Nitrobenzol bei 25 °C wurde von Baader<sup>58</sup>) zu 1,2 bestimmt.

Mit Carbonsäureestern entstehen Polyoxymethylenketten mit je einer Äther- und einer Ester-Endgruppe. Bei der Polymerisation von Trioxan in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man direkt Polyoxymethylen-diacetate<sup>56</sup>). Polyoxymethylene mit Ester-Endgruppen haben jedoch gegenüber solchen mit Äther-Endgruppen den Nachteil, gegen Alkalien instabil zu sein (vgl. Abschnitt E I).

Bei der Darstellung relativ niedermolekularer Polyoxymethylen-diäther bzw. -diester nach dieser Methode sind die Ausbeuten an thermisch stabilen Produkten sehr gut; beispielsweise erhält man bei der Polymerisation von Trioxan mit 1,5 Mol % Dimethylformal in Nitrobenzol mit Perchlorsäure als Initiator ein Produkt, welches zu 84 % aus thermisch stabilen Polyoxymethylen-dimethyläthern besteht<sup>58</sup>). Bei der Polymerisation von Trioxan in Gegenwart geringerer Mengen von Überträgern entstehen höhermolekulare Produkte, deren thermische Stabilität vor allem von der Reinheit, insbesondere vom Wassergehalt der Ausgangsmaterialien abhängt. Dies ist verständlich, da Wasser kettenübertragend wirkt und dabei thermisch instabile Halbacetalendgruppen erzeugt (vgl. Abschnitt C II).

Bei der Polymerisation des Trioxans erfolgt eine Übertragung auch durch Alkylchloride, welche oft als Lösungsmittel verwendet werden (z. B. Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff)<sup>58</sup>). Dabei entstehen gemäß Gl. (6) Polyoxymethylene mit Chlormethoxy-Endgruppen:



Erhitzt man solche Polymere ohne weitere Stabilisierung unter Stickstoff auf etwa 160 °C, so depolymerisieren sie rasch und quantitativ. Durch Zusatz von z. B. Phenyl-β-naphthylamin kann man den Abbau dieser Polyoxymethylene jedoch weitgehend verhindern (vgl. Abschnitt F).

## V. Die Copolymerisation des Trioxans

Eine weitere Methode zur direkten Darstellung von thermisch stabilen Polyoxymethylenen aus Trioxan ist die Copolymerisation mit geringen Anteilen geeigneter Comonomerer. Als solche wurden oxacyclische Verbindungen

mit mindestens einer C—C-Bindung im Ring, vor allem cyclische Acetale und Lactone, verwendet (z. B. cyclisches Äthylenglykolformal, 1,3-Dioxan, 4-Phenyl-1,3-dioxan, Styroloxyd, Tetrahydrofuran, β-Propiolacton, γ-Butyrolacton, cycl. Äthylenglykolcarbonat, cycl. Adipinsäureanhydrid)<sup>56,59</sup>). Weiterhin läßt sich Trioxan leicht mit verschiedenen ungesättigten Verbindungen, welche kationisch polymerisierbar sind, copolymerisieren<sup>61,61a</sup>); zu diesen Comonomeren gehören u. a. Styrol, Vinyläther, Vinylacetat, Vinylmethylketon und Acrolein. Dies ist unseres Wissens der erste Fall einer Copolymerisation von cyclischen Verbindungen mit ungesättigten Monomeren<sup>61b</sup>).

Die thermische Depolymerisation, die von den Halbacetal-Endgruppen ausgeht, kommt bei den Makromolekülen der Copolymeren am ersten Comonomerbaustein, welcher die Folge der Acetalbindungen der Polyoxymethylenblöcke durch eine C—C-Bindung unterbricht, zum Stillstand. Der Teil der Copolymerketten, welcher zwischen den beiden äußersten Comonomerbausteinen steht, ist daher thermisch stabil. Solche Copolymere haben vor den homopolymeren Polyoxymethylenen, auch wenn diese gegen Depolymerisation vom Kettenende her geschützt sind, also stabile Endgruppen besitzen, noch einen weiteren Vorteil: Im Falle einer acidolytischen oder autoxydativen Spaltung der Makromoleküle depolymerisieren die Copolymerketten nicht vollständig, sondern wiederum nur bis zu den nächsten Comonomerbausteinen.

Schon Copolymere mit einem Gehalt von wenigen Prozent eingebauter Comonomerbausteine weisen eine gute thermische Stabilität auf und unterscheiden sich bei ähnlicher Molekülgröße in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. in ihrem Schmelzpunkt, nur wenig von homopolymeren Polyoxymethylenen. So wurden 4 Teile Trioxan mit 1 Teil cyclischem Äthylenglykolformal in Nitrobenzol mit Acetylperchlorat als Initiator copolymerisiert. Dabei entstand ein hochmolekulares Produkt, welches 15 Mol % Äthylenglykolformal enthielt; es verlor bei 190 °C unter Stickstoff anfangs 7% an Gewicht, blieb jedoch danach völlig stabil<sup>59</sup>).

Die beschriebenen Methoden zur Stabilisierung von Polyoxymethylenen durch Kettenübertragung bzw. Copolymerisation lassen sich auch auf die kationische Polymerisation des monomeren Formaldehyds übertragen.

## E. Reaktionen an Halbacetal-Endgruppen von Polyoxymethylenen

### I. Allgemeines

Umsetzungen an halbacetalischen Hydroxyl-Endgruppen von Polyoxymethylenen werden schon in den ersten Arbeiten Staudingers über Oligo- und Polyoxymethylene beschrieben<sup>3,11</sup>), so die Veresterung mit Essigsäureanhydrid (Abschnitt B II) und die Verätherung mit Methanol und Schwefelsäure (Abschnitt B III). Bei der Veresterung mit Essigsäureanhydrid kann die Reaktionszeit durch Zugabe katalytischer Mengen von Natriumacetat<sup>27</sup>) wesentlich verkürzt werden. Die Reaktion verläuft bei der Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids (139 °C) fast vollständig.

Bei diesen und den später noch zu beschreibenden Umsetzungen handelt es sich um heterogene Reaktionen: die festen Polyoxymethylene werden mit einem Überschuß des Reagens versetzt, das in vielen Fällen gleichzeitig als Dispersionsmittel dient; dann wird auf höhere Temperatur erwärmt.

<sup>61</sup>) A. Gießer, unveröffentl.

<sup>61a</sup>) H. Metzler, Dissert., Zürich 1960.

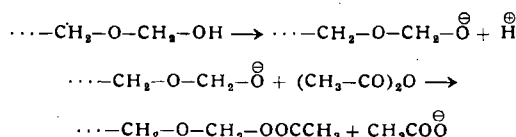
<sup>61b</sup>) N. V. Sorygina u. A. G. Chernova, J. angew. Chem. (russ.) 33, Nr. 1, 251 [1960], erhielten aus Styrol, Formalin (30%) und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> niedermolekulare Produkte, die sie als Copolymere auffassen.



Die Bestimmung des Umsatzes, d. h. der Menge der Polyoxymethylen-Makromoleküle, die an beiden Hydroxyl-Endgruppen reagiert haben, ist relativ einfach: das sorgfältig von überschüssigem Reagens und Katalysator befreite trockene Polymere wird mit etwa 2 % eines geeigneten Amins versetzt (siehe Abschnitt F) und unter Stickstoff auf 190 °C erwärmt. Dabei werden alle diejenigen Makromoleküle vom Kettenende her abgebaut, die entweder überhaupt nicht oder nur mit einer der beiden endständigen Hydroxylgruppen reagiert haben. Der nach dieser Behandlung zurückbleibende Anteil besteht dann aus Polyoxymethylenketten mit vollständig blockierten Endgruppen.

Für den möglichst vollständigen Ablauf der Reaktionen an den Hydroxyl-Endgruppen von Polyoxymethylenen scheinen im wesentlichen zwei Faktoren wichtig zu sein: erstens sollte das Polyoxymethylen in gequollener Form vorliegen; zweitens wirkt häufig ein Katalysator günstig. Die Quellung ist nötig, damit die Kristallitstruktur aufgelockert und die Hydroxyl-Endgruppen zugänglich werden. Die leichtere Quellbarkeit dürfte auch die Ursache sein, warum die durch Polymerisation von monomerem Formaldehyd bzw. von Trioxan gewonnenen feinkörnigen Polyoxymethylene (mit einem Kristallisationsgrad von etwa 80 %) wesentlich leichter reagieren als die hochkristallinen Produkte, die durch Polykondensation in wäßrigem Medium gewonnen wurden (Paraformaldehyde,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Polyoxymethylene).

Wenn man annimmt, daß die Reaktionen an den halbacetalischen Hydroxyl-Endgruppen über Polyoxymethylen-Anionen verlaufen, dann kann man erwarten, daß solche Umsetzungen durch Zugabe von Stoffen, die eine Lösung des Protons von der OH-Gruppe begünstigen, wesentlich beschleunigt werden. Tatsächlich wirken basische Substanzen, wie z. B. Natriumacetat oder Pyridin, in diesem Sinne<sup>27)</sup>.



Solche und andere Reaktionen an instabilen Endgruppen sind aus zweierlei Gründen interessant:

a) Man erreicht auf diese Weise, daß die thermische Abspaltung von monomerem Formaldehyd (Depolymerisation vom Kettenende her) nicht mehr möglich ist; so erhaltene Polyoxymethylene können bei Abwesenheit von Sauerstoff und von sauren Substanzen bis etwa 270 °C vollkommen stabil sein.

b) Durch analytische Bestimmung der erzeugten Endgruppen lassen sich Molekulargewichte der Polyoxymethylene bestimmen. Dies gelingt z. B. durch eine Mikro-Zeisel-Bestimmung bei Methoxy-Endgruppen<sup>28)</sup> bzw. durch potentiometrische Titration bei Acetat-Endgruppen<sup>29)</sup>; man kann auch nach acidolytischer Zersetzung der Polyoxymethylene die Spaltprodukte gaschromatographisch analysieren<sup>32)</sup>.

Betrachtet man die Umsetzungen an den Hydroxyl-Endgruppen von Polyoxymethylenen im Hinblick auf die Stabilität der entstehenden Produkte, dann hat die Veresterung zwei Nachteile: Durch den Einbau von Ester-Endgruppen erreicht man zwar eine gute thermische Stabilität: die Estergruppen werden jedoch durch Säuren, besonders aber durch Alkalien leicht wieder abgespalten. Außerdem entstehen beim autoxydativen Abbau derartiger Polyoxymethylene aus den Endgruppen Säuren, die dann zusätzlich einen acidolytischen Abbau einleiten können. Diese Nachteile treten nicht auf, wenn man die Halbacetal-Endgruppen durch Verätherung blockiert. In der folgenden Aufzählung der Reaktionen an den Hydroxyl-Endgruppen von instabilen Polyoxymethylenen sind daher eine Reihe von Methoden zur Einführung von Äther-

Endgruppen aufgeführt. Auf Einzelheiten und auf weitere Umsetzungen an den Endgruppen soll in späteren Arbeiten eingegangen werden.

## II. Veresterung

Eine Veresterung der OH-Endgruppen<sup>3,11,27)</sup> gelingt in einfacher Weise durch Umsetzung mit Säureanhydriden bei höheren Temperaturen. Die Anhydride werden in Substanz oder in einem hochsiedenden Lösungsmittel im Überschuß gleichzeitig mit einem basischen Katalysator zugesetzt<sup>48)</sup>. Die Reaktion verläuft fast quantitativ und führt zu thermisch stabilen Produkten mit der schon erwähnten Empfindlichkeit gegen Alkalien. Versuche, durch Umesterung oder durch Umsetzung mit Säurechloriden ebenfalls zu Polyoxymethylenen mit Ester-Endgruppen zu gelangen, verliefen weniger glatt.

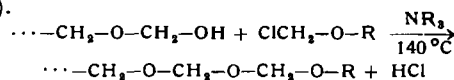
## III. Verätherung

### a) Umsetzung mit Alkoholen<sup>3,11,53)</sup>

Äther-Endgruppen lassen sich in Polyoxymethylen-Dihydrate dadurch einführen, daß man sie mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure als Katalysator im Bombenrohr auf 175 bis 180 °C erhitzt. Die Ausbeuten an Polyoxymethylen-dialkyläthern sind nach diesem Verfahren allerdings nur gering. Anstelle des Alkohols verwendet man mit Vorteil das entsprechende Formal<sup>50)</sup>.

### b) Umsetzung mit $\alpha$ -Chloralkyläthern<sup>63)</sup>

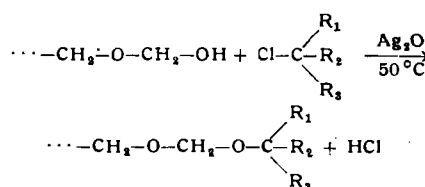
Man fügt den  $\alpha$ -Chloralkyläther unter Kühlung zu der Lösung eines tert. Amins in Dimethylformamid; nach Zugabe des Polyoxymethylen-dihydrats wird solange auf 130 bis 140 °C erhitzt, bis dieses (teilweise) aufgelöst ist (5 bis 10 min).



Das beim Abkühlen ausfallende Polymere hat gegenüber dem Ausgangsprodukt eine wesentlich bessere thermische Stabilität.

### c) Umsetzung mit Alkylhalogeniden<sup>64)</sup>

Die Reaktion mit Alkylhalogeniden, die ebenfalls zu Polyoxymethylenen mit Äther-Endgruppen führt, verläuft schon unter milden Bedingungen (siehe Tabelle 4),



Reagens	Reaktionsbedingungen	Katalysator	Ausbeute %	Stabilitätszahl
Essigsäureanhydrid	20 min, 140 °C	Na-acetat	95	94–96
Benzoesäureanhydrid	3 h, 100 °C, Benzin	Pyridin	88	69
tert.-Butylchlorid	2 h, 50 °C	(Ag <sub>2</sub> O)	100	66
Propylenoxyd	3 h, 125 °C, Druck	Pyridin	95	65–70
Styrol	2 h, 150 °C, Druck	Na-acetat	90	62
Vinylacetat	3 h, 125 °C, Druck	Pyridin	90	85
Acrylnitril	3 h, 125 °C, Druck	Na-acetat	90	70
Acrolein	2 h, 125 °C, Druck	Na-acetat	85	95
Allylalkohol	1 h, 125 °C, Druck	KOH	75	94
Propargylalkohol	3 h, 125 °C, Druck	Pyridin	30	95
p-Nitrophenylisocyanat	3 h, 110 °C	–	100	9

Tabelle 4. Reaktionsbedingungen, Ausbeute und Stabilitätszahl bei der Umsetzung der Endgruppen von Polyoxymethylen-dihydraten mit verschiedenen Reagentien<sup>64)</sup> (Stabilitätszahl = Menge in % an unzersetztem Polymeren nach 1 h bei 190 °C unter Stickstoff)

<sup>62)</sup> H. Cherdron, L. Höhr u. W. Kern, Angew. Chem. 73, 215 [1961]; L. Höhr, unveröffentl.

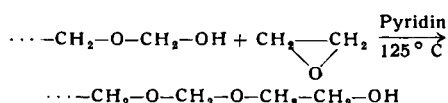
<sup>63)</sup> DAS 1091750 [1960] (BASF). <sup>64)</sup> H. Deibig, unveröffentl.



wobei etwa 70 % der Polyoxymethylen-Makromoleküle an beiden Endgruppen reagieren. Das Reaktionsprodukt ist allerdings schwierig von anhaftendem  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu reinigen und färbt sich daher beim Schmelzen schwarz.

d) *Umsetzung mit Epoxyden*<sup>64)</sup>

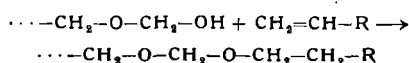
Epoxyde reagieren mit Polyoxymethylen-Dihydraten ebenfalls unter Bildung von Äther-Endgruppen:



Während der Reaktion tritt kein Abbau ein.

e) *Addition an Mehrfachbindungen*<sup>64)</sup>

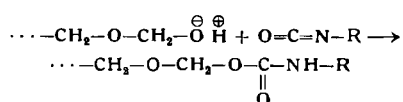
Die Halbacetal-Endgruppen von Polyoxymethylen-dihydraten werden in glatter Reaktion an ungesättigte Verbindungen addiert:



Geeignete Reaktionspartner sind z. B. Vinyl- und Acrylverbindungen, Diene und Acetylene (siehe Tabelle 4).

#### IV. Urethan-Endgruppen

Obwohl es sich bei den Endgruppen von Polyoxymethylendihydraten um halbacetalische Hydroxygruppen handelt, reagieren diese mit Isocyanaten zu Polyoxymethylen-diurethanen<sup>18, 64</sup>). Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen werden die Urethan-Endgruppen allerdings teilweise



wieder abgespalten; Polyoxymethylene mit Urethan-Endgruppen sind daher bei höheren Temperaturen thermisch instabil.

## F. Abbau von Polyoxymethylenen

## 1. Abbaureaktionen

Quantitative Untersuchungen<sup>14)</sup> über den Abbau von Polyoxymethylenen haben gezeigt, daß im wesentlichen fünf Abbaureaktionen unterschieden werden können:

a) Depolymerisation vom Kettenende her. Diese Reaktion setzt an den Hydroxyl-Endgruppen von Polyoxymethylen-dihydraten ein und verläuft nach Art einer „Reißverschlußreaktion“ unter fortwährender Abspaltung von monomerem Formaldehyd.

b) Autoxydative Spaltung. Sie beginnt bei Temperaturen etwas unterhalb des Schmelzpunktes der Polyoxymethylene (etwa bei 160 °C) und erfolgt auch bei Polymeren mit thermisch stabilen Endgruppen.

c) Abbau durch Sekundärprodukte der Autoxydation. Bei der thermischen Zersetzung von Polyoxymethylenen bei Anwesenheit von Sauerstoff tritt eine Beschleunigung mit fortschreitender Reaktion ein. Dies läßt sich so erklären, daß monomerer Formaldehyd durch Sauerstoff teilweise zu Ameisensäure oxydiert wird, die eine zusätzliche acidolytische Spaltung hervorruft und somit den Abbau beschleunigt.

d) Thermische Degradation. Polyoxymethylene mit blockierten Äther-Endgruppen sind unter Ausschluß von Sauerstoff und von sauer reagierenden Substanzen bis etwa 270 °C stabil. Erst dann beginnt die thermische Aufspaltung der C—O—C-Bindungen der Polyoxymethylenketten, die ebenfalls unter Freiwerden von monomerem Formaldehyd zum vollständigen Abbau der Makromoleküle führt.

e) Hydrolyse und Acidolyse. Als Polyacetale sind Polyoxymethylene mit Äther-Endgruppen gegen Alkalien recht stabil; von Säuren werden sie dagegen abgebaut. So bewirken Substanzen ( $10^{-5}$  Mol/50 mg Polymeres) mit einem  $p_K$ -Wert unter 6 bei 190 °C einen Abbau von etwa 10% pro Stunde<sup>14)</sup>.

Eine Besonderheit bei allen Abbaureaktionen an Polyoxy-methylenen ist deren Molekulargewichtsabhängigkeit. Da jeder Reaktionsschritt, der zu einer Spaltung eines Polyoxy-methylen-Makromoleküls führt, auch dessen vollständigen Abbau<sup>65)</sup> zur Folge hat, steigt die Abbaugeschwindigkeit (bezogen auf die eingesetzte Menge in Gramm) bei allen Reaktionen, die statistisch an irgendeiner Stelle in den Makromolekülen einsetzen, linear mit dem Molekulargewicht an. Das gilt für die autoxydative Spaltung, für die thermische Degradation und für die Acidolyse bzw. Hydrolyse. Bei der Depolymerisation vom Kettenende her ist es dagegen umgekehrt; diese setzt an den Halbacetal-Endgruppen ein und ist demnach von deren Anzahl abhängig. Es wird also, wiederum bezogen auf die eingesetzte Menge in Gramm, die Probe mit dem höchsten Molekulargewicht am langsamsten abbauen.

Die thermische Stabilität von Polyoxymethylenen wird üblicherweise bei 220 °C unter Luft geprüft<sup>14</sup>). Unter diesen Bedingungen ergibt sich aber kein klares Bild, da man hierbei sowohl die Depolymerisation vom Kettenende her als auch die autoxydative Spaltung und den Abbau durch Sekundärprodukte der Autoxydation gleichzeitig erfaßt. Bei den meisten Untersuchungen über die Stabilität von Polyoxymethylenen interessiert aber vor allen Dingen die Depolymerisation vom Kettenende her, nämlich die Erfassung instabiler Endgruppen. Die Verhinderung dieser Depolymerisation durch Blockierung der Hydroxyl-Endgruppen ist nämlich die Voraussetzung für jede weitere Stabilisierung. Die Stabilitätsprüfung sollte demnach speziell darauf abgestimmt sein, die Anwesenheit von Makromolekülen mit instabilen Endgruppen zu erkennen.

Deshalb empfiehlt es sich, falls man unter Luft arbeiten will, bei 160°C zu zersetzen, da hier noch keine Autoxydation erfolgt. Es werden dann nur solche Polyoxymethylen-Makromoleküle abgebaut, die mindestens noch eine instabile Endgruppe besitzen. Man hat damit gleichzeitig eine einfache Methode in der Hand, den Grad einer Umsetzung an den Hydroxyl-Endgruppen festzustellen.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 160 °C ist meist nicht sehr groß. Man kann aber ohne weiteres auch höhere Temperaturen anwenden, wenn man statt unter Luft unter Stickstoff zersetzt. Die Autoxydation wird dann selbstverständlich ebenfalls vermieden; man kann so den Anteil an Makromolekülen mit nicht oder nur teilweise umgesetzten Endgruppen in kürzerer Zeit erkennen.

Eine wesentliche Verfälschung solcher Untersuchungen kann durch eine zusätzliche acidolytische Spaltung der Polyoxymethylen-Makromoleküle eintreten. Diese kann z. B. durch Initiatorreste (Bortrifluorid) ausgelöst werden, die dem Polymeren von der Polymerisation her anhaften. Sie kann auch durch Katalysatorreste (Natriumacetat) von der nachträglichen Umsetzung der Endgruppen herrühren, da diese teilweise schwer zu entfernen sind. Außerdem ist eine acidolytische Spaltung immer dann zu erwarten, wenn man partiell stabile Polyoxymethylene zersetzt, aus deren Endgruppen beim thermischen Abbau eine Säure entsteht. Hierzu zählen, wie schon erwähnt, Polyoxymethylene mit Ester-Endgruppen, aber auch solche, in deren Makromoleküle durch eine Übertragungsreaktion bei der Polymerisation Halogenendgruppen eingebaut wurden (s. Abschnitt D IV). Zwar entstehen unter den oben genannten Bedingungen Säuren zunächst nur aus Makromolekülen mit einer „stabilen“ Endgruppe; aber die dabei frei werdende Säure kann nun auch beidseitig umgesetzt, an sich stabile Polyoxymethylenmakromoleküle spalten, wodurch erneut Säuremoleküle frei werden. Im Extremfall (z. B. bei Polyoxymethylenen mit Chlormethoxy-Endgruppen, welche aus Trioxan durch Übertragung mit Methylenchlorid entstehen), kann das dazu führen, daß das gesamte Polymere bei 190 °C unter Stickstoff innerhalb 1 h quantitativ zersetzt wird, obwohl, wie analytisch festgestellt wurde, ursprünglich etwa 50 % aller Endgruppen blockiert waren. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, auch bei der Zersetzung bei 160 °C unter Luft bzw. bei höheren Temperaturen unter Stickstoff den Polymeren ein Amin zuzusetzen, wodurch eine Acidolyse verhindert wird. Die nunmehr erhaltenen Werte für den Abbau sind dann lediglich auf nicht umgesetzte Halbacetal-Endgruppen zurückzuführen.

<sup>65)</sup> Auf das besondere Verhalten von Copolymeren des Formaldehyds wurde in Abschnitt D eingegangen.

## II. Verhinderung des Abbaues von Polyoxymethylenen

Um den Abbau von Polyoxymethylenen zu verhindern, muß man also vor allem die Endgruppen blockieren. Das gelingt, indem man Polyoxymethylene, die noch Halbacetal-Endgruppen besitzen, nach einer der in Abschnitt E genannten Methoden weiter umsetzt. Man kann stabile Endgruppen aber auch in einem Schritt durch Polymerisation in Anwesenheit von Kettenüberträgern (siehe Abschnitt D IV) erreichen. Eine weitere Möglichkeit, die Depolymerisation vom Kettenende her zu verhindern bzw. stark einzuschränken, ist die Copolymerisation (siehe Abschnitt D V).

Die Stabilisierung gegen Autoxydation ist ein Problem, das bei vielen Polymeren auftritt und hier wie in anderen Fällen durch Zusatz von Antioxydantien befriedigend gelöst werden kann.

Zur Verhinderung des Abbaus durch Sekundärprodukte der Autoxydation ist es zweckmäßig, den abgespaltenen monomeren Formaldehyd sofort nach seiner Entstehung chemisch zu binden und ihn damit einer eventuellen Oxydation zu Ameisensäure zu entziehen. Hierfür eignen sich beispielsweise Harnstoff und viele seiner Substitutionsprodukte<sup>51)</sup> sowie (Poly)Amide<sup>52)</sup>.

Gegen Hydrolyse bzw. Acidolyse wirksame Stabilisatoren sind Amine und ähnliche basische Substanzen. Teilweise sind die als Antioxydantien zugesetzten Stoffe auch in diesem Falle wirksam.

*Wir danken der Degussa, Frankfurt a.M., besonders Herrn Dir. Dr. U. Hoffmann, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr herzlich.*

Eingegangen am 3. Februar 1961 [A 124]

# Hochmolekulare Olefin-Mischpolymerisate hergestellt unter Verwendung von Ziegler-Mischkatalysatoren

Von Dr. G. BIER

Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst<sup>1)</sup>

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Neben das Hochdruckpolyäthylenverfahren, das von der ICI gefunden wurde, sind in den letzten Jahren Mitteldruck- und Niederdruck-Äthylenpolymerisationsverfahren getreten (Phillips Petroleum, Ziegler). Beim Hochdruckverfahren erfolgt das Kettenwachstum nach einem radikalischen Mechanismus, beim Phillips- und Ziegler-Verfahren nach einem ionischen. Mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren stellte Natta kristallines Polypropylen her<sup>2)</sup>. Der Umfang der Polypropylen-Produktion nimmt stark zu. Neben den Homopolymerisaten (Polyäthylen + Polypropylen) haben Olefinmischpolymerisate bis jetzt geringere wirtschaftliche Bedeutung, doch ist mit steigendem Interesse an den Mischpolymerisaten zu rechnen, besonders an den Paaren Äthylen-Propylen und Äthylen-Butylen. Aus diesen Paaren läßt sich bei Anwendung verschiedener Ziegler-Katalysatoren durch Variation des Monomerenverhältnisses und der Polymerisationsbedingungen ein breites Spektrum von Eigenschaften der Mischpolymerisate herstellen. Man kann hochkristalline (harte), mittelkristalline (flexible) und amorphe (kautschukartige) Substanzen herstellen. Durch peroxydische Vernetzung der amorphen Mischpolymerisate erhält man Vulkanisate mit guten gummitchnischen Eigenschaften und ausgezeichneter Oxydationsbeständigkeit. Sulfochlorierte Mischpolymerisate zeigen interessante anwendungstechnische Eigenschaften. Mit Hilfe spezieller Ziegler-Katalysatoren und bei Anwendung der Methode der Periodenmischpolymerisation ist es möglich, „Blockpolymerisate“ aus verschiedenen Olefinen herzustellen.

## 1. Einleitung

Mischpolymerisate der Olefine untereinander oder mit anderen Monomeren haben bisher geringere wirtschaftliche Bedeutung als die Homopolymerisate. Phillips Petroleum Co. propagieren Mischpolymerisate aus Äthylen und Butylen (geringe Butylen-Anteile)<sup>3)</sup>. Auf Basis der Hochdrucksynthese hat die Union Carbide Corp. ein Mischpolymerisat von Äthylen mit Acrylester und die Monsanto ein Mischpolymerisat Äthylen/Maleinsäureanhydrid vor einigen Monaten herausgebracht, die Allied Chemicals haben ein Mischpolymerisat mit Vinylacetat angekündigt.

Während sich die ionische Polymerisation mit Ziegler- und Phillips-Katalysatoren besonders für die Mischpolymerisation der Olefine untereinander eignet, kommt das radikalische Polymerisationsverfahren, das bei der Hochdrucksynthese angewandt wird, besonders für die Misch-

polymerisation des Äthylens mit polaren Monomeren wie Vinylacetat, Acrylester, Maleinsäureanhydrid in Frage. Es besteht kein Zweifel, daß in Zukunft neben den reinen Homopolymerisaten Polyäthylen und Polypropylen auch die Olefinmischpolymerisate – besonders aus Äthylen und Propylen bzw. Äthylen und Butylen – eine größere technische Bedeutung gewinnen werden, als sie jetzt haben. Hier soll hauptsächlich über das Paar Äthylen/Propylen und dessen Mischpolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren berichtet werden. Für das Paar Propylen/Butylen liegen weitgehend ähnliche Verhältnisse vor.

## 2. Literatur- und Patentübersicht

Im Herbst 1953 und den Folgemonaten fanden Ziegler und seine Mitarbeiter die Äthylen-Niederdruckpolymerisation<sup>4)</sup>. Die Firma Montecatini und G. Natta erhielten auf Grund eines Vertrages frühzeitig Kenntnis von den neuen Katalysatoren<sup>5)</sup> und wandten diese auf die Polymerisation der höheren Olefine, besonders des Propylens an<sup>6)</sup>. Einige wesentliche Patente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>4)</sup> DBP. 973626; Angew. Chem. 67, 541 [1955].

<sup>5)</sup> K. Ziegler u. Mitarb., Angew. Chem. 67, 426 [1955].

<sup>6)</sup> Ital. P. 535712 u. 537425; Prior. Mai u. Juni 1954.

<sup>1)</sup> Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk, Bad Nauheim, 1. bis 4. 5. 1960.

<sup>2)</sup> Ital. P. 535712; Montecatini.

<sup>3)</sup> J. E. Pritchard, R. M. McGlamery u. P. J. Boche, Modern Plastics, Okt. 1959.