

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 9 · SEITE 357–392

7. MAI 1964

Polymere aus Acrolein

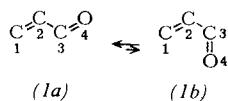
VON PROF. DR. ROLF C. SCHULZ [1]

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MAINZ

Als ungesättigter Aldehyd eignet sich Acrolein zur Herstellung verschiedenartiger Hochpolymere. Betrachtet man es in Analogie zum Butadien als ein 1,3-Dien, so lassen sich alle Polymerisationen einheitlich beschreiben und weitere Möglichkeiten voraussehen. Unter diesem Gesichtspunkt wird ein Überblick über Ergebnisse der letzten 10 Jahre gegeben. Es wird gezeigt, daß Acrolein eines der wenigen Monomeren ist, die zwei polymerisationsfähige Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten. Hieraus ergeben sich neue Möglichkeiten zur Herstellung von Homopolymerisaten, Copolymerisaten und Ppropfcopolymerisaten, die sich bei den meisten anderen Monomeren nicht bieten.

1. Struktur des Monomeren

Acrolein (1) enthält als α,β -ungesättigter Aldehyd ein konjugiertes Doppelbindungssystem und kann als 1,3-Dien betrachtet werden, was die Atom-Numerierung in den Formeln (1) zum Ausdruck bringen soll. Die Analogie des Acroleins mit Butadien oder des Methacroleins mit Isopren ist offensichtlich.



Daraus folgt, daß es verschiedene Möglichkeiten zum Aufbau von Polymeren aus Acrolein gibt. Zum Unterschied vom Butadien sind die beiden Doppelbindungen im Acrolein von ungleicher Reaktivität, so daß sich weitere Variationsmöglichkeiten ergeben.

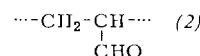
Nach neueren Messungen [2, 2a] betragen die Atomabstände und Winkel im Acrolein:

C=C	$1,36 \pm 0,02$ Å
C-C	$1,46 \pm 0,03$ Å
C=O	$1,21 \pm 0,02$ Å
$\angle C_1C_2C_3$	$120 \pm 3^\circ$
$\angle C_2C_1O$	$120 \pm 3^\circ$

Die C(2)-C(3)-Bindung besitzt einen Doppelbindungscharakter von 37 % [3] oder 55 % [4]. Wegen der hierdurch verursachten Behinderung der freien Drehbarkeit ist eine geometrische Isomerie möglich. Wagner und Mitarbeiter [5] fanden, daß bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht etwa 95 % des s-trans-Isomeren (*1a*) vorliegen. Diese Form ist um etwa 2.5 kcal/Mol stabiler als das Isomere (*1b*).

2. Polymerisation der Vinylgruppe (1.2-Stellung)

Das Ziel bei Beginn unserer Untersuchungen war der Aufbau von Makromolekülen mit seitenständigen Aldehydgruppen (2) [6]. Derartige Polymere waren damals



noch nicht bekannt. Wegen der nach Literaturangaben zu erwartenden Schwierigkeiten beim Acrolein wurde zunächst das Polymethacrolein untersucht [7], das im

- [1] 30. Mitteilung über Polymere Acroleine. Vorgetragen im Makromolekularen Kolloquium der Universität Mainz am 30. Mai 1963 und im Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, am 21. Januar 1964. — 29. Mitteilung: Makromolekulare Chem., 72, 198 (1964).

- [2] H. Mackle u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47, 691 (1951); J. Fine et al., J. chem. Phys. 23, 601 (1955); R. Wagner et al., ibid. 26, 634 (1957); J. M. Hollas, Spectrochim. Acta 19, 1425 (1963).

- [2a] Umfassende Zusammenstellung der physikalischen Eigen-
schaften und der Chemie des Monomeren: *C.W. Smith*: Acrolein.
Wiley, New York 1962.

- [21] *C. A. Gribble*, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 126 (1946).

- [4] O. Balazska, *Mh. Chem.* 88, 107 (1957).

- [5] B. Wagner et al., J. chem. Phys., 26, 631 (1957).

- [6] W. Kern u. R. C. Schulz, Angew. Chem. 69, 153 (1957).

- [7] C. Rauh, Angew. Chem. 69, 162 (1957).

Gegensatz zum Polyacrolein in vielen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die folgenden Ausführungen beschränken sich aber auf Acrolein und seine Polymeren.

a) Radikalische Homopolymerisation

Die Polymerisation von Acrolein mit Hilfe wasserlöslicher Redox-Systeme ergibt hohe und gut reproduzierbare Ausbeuten [8]. Die Produkte entstehen praktisch ausschließlich durch Polymerisation an der Vinylgruppe [9]. Aber nur bestimmte Kombinationen von Oxydations- und Reduktionsmitteln sind auf das Acrolein anwendbar [10]. Als besonders wirksam erwiesen sich Systeme, die aus Kaliumperoxydisulfat und Eisen(II)-ammoniumsulfat, Natriumthiosulfat oder Silbernitrat bestehen. Redoxsysteme, die für die Polymerisation von Acrylnitril empfohlen werden, z. B. $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_4$ oder $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$, sind beim Acrolein nicht brauchbar [11].

Am zweckmäßigsten gibt man Acrolein zur wässrigen Lösung des Oxydationsmittels und tropft die Lösung des Reduktionsmittels ein. Das Medium muß während der ganzen Polymerisation sauer sein, da sich schon bei $pH \approx 8$ konkurrierende Kondensationsreaktionen abspielen, die zu andersartigen Polyacroleinen führen.

Die durch Redoxsysteme ausgelösten Polymerisationen verlaufen nach einem Radikalkettenmechanismus [12]. Die Mechanismen der Redoxreaktionen selbst können sehr verschieden sein und werden durch die Anwesenheit der Monomeren in komplizierter Weise beeinflußt [13].

Monomeres Acrolein ist in Wasser zu 20 % löslich; da das Polymere unlöslich ist, handelt es sich immer um Fällungspolymerisationen. Trotzdem ergaben kinetische Untersuchungen die gleiche Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration der Redoxpartner wie bei anderen Vinylmonomeren unter ähnlichen Bedingungen [10].

Auch die Polymerisation in Suspension und Emulsion wurde studiert [14]. Als besonders wirksamer Emulgator erwies sich das Addukt aus Polyacrolein und Natriumbisulfit oder schwefliger Säure (siehe Abschnitt 5). Die Kinetik der Emulsionspolymerisation ergab ungewöhnliche Beziehungen zwischen Bruttogeschwindigkeit und Emulgator-Konzentration, die sich aber auf die Wasserlöslichkeit des Monomeren zurückführen lassen [15].

Die Polymerisation im organischen Medium mit Azoisobuttersäurenitril ist zwar möglich, bietet aber keine Vorteile, da das Polymere auch hier ausfällt und ganz ähnliche Eigenschaften hat wie die Emulsionspolymerivate. Bei der

[8] R. C. Schulz, Makromolekulare Chem. 17, 62 (1955).

[9] R. C. Schulz, Kunststoffe 47, 303 (1957).

[10] R. C. Schulz, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 24, 141 (1957).

[11] Eine umfassende Literatur- und Patentübersicht über Redoxsysteme gab H. Logemann in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1961, Bd. 14/1, S. 263–297.

[12] W. Kern, Makromolekulare Chem. 1, 249 (1947/1948); R. G. R. Bacon, Trans. Faraday Soc. 42, 140 (1946); J. C. Bevington: Radical Polymerization. Academic Press, London 1961.

[13] R. Kerber et al., Makromolekulare Chem. 50, 220 (1961); 68, 100 (1963).

[14] H. Cherdron, R. C. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 32, 197 (1959); siehe auch Franz. Pat. 1 325 213 (1963). Union Carbide Corp.

[15] H. Cherdron, Kunststoffe 50, 568 (1960).

Polymerisation in Dimethylformamid fällt zunächst kein Polymeres aus; bei Umsätzen über 15 % erstarrt aber der Ansatz zu einem Gel. Aus den Bruttogeschwindigkeiten kann geschlossen werden, daß die Polymerisation auch im Anfangsstadium mindestens teilweise im Gel oder Mikrogel abläuft [16, 17].

Bei der Aufbewahrung nicht stabilisierten Acroleins oder schon während der Destillation setzt meist auch ohne Zusatz eines Katalysators eine Polymerisation ein [18]; sie ist an einer Trübung des Monomeren und an der Abscheidung eines unlöslichen Pulvers zu erkennen. Weder diese spontane noch die radikalisch katalysierte Polymerisation in Substanz ist zur Gewinnung von Polyacrolein zu empfehlen, da Ausbeute und Eigenschaften der Polymeren schlecht reproduzierbar sind. Bei höheren Temperaturen kann die radikalisch katalysierte Polymerisation explosionsartig verlaufen. Die Polymerisationswärme des Acroleins beträgt 19,1 kcal/Mol [19].

b) Radikalische Copolymerisation

Untersuchungen über die Copolymerisation zweier Monomeren geben Auskunft über die Reaktivitätsverhältnisse und führen außerdem zu Polymeren mit neuen Eigenschaften. Beide Gesichtspunkte waren maßgebend für die Auswahl der mit Acrolein zu copolymerisierenden Vinyl- und Acrylverbindungen.

Ein Monomerenpaar wird durch die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 charakterisiert. Sie ergeben sich nach Gl. (a) aus der Zusammensetzung der Copolymeren bei Anwendung verschiedener Monomerenmischungen [20].

$$(a) \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]}$$

$[M]$ = Molenbrüche der Monomeren 1 und 2 im Monomeren-gemisch; m = Molenbrüche der Grundbausteine 1 und 2 im Copolymerat.

Die von uns ausgeführten Copolymerisationen [21, 22] und die erhaltenen Parameter zeigt Tabelle 1. Während

Tabelle 1. Copolymerisationsparameter, Q-Werte und e-Werte für Acrolein (Index 1) [21, 22, 24a].

Comonomeres M_2	Polymerisations-medium	r_1	r_2	Q_1	e_1
Acrylnitril	DMF [a]	$1,60 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,02$	0,69	0,67
Methacrylnitril	Dioxan	$0,72 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,08$	0,64	0,56
Acrylamid	DMF	$1,69 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,02$	0,99	0,05
Acrylnitril	H_2O	$1,09 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,1$	0,47	—
Acrylamid	H_2O	$2,0 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,02$	—	—
Vinylacetat	H_2O	$2,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,05$	0,2	0,69
Acrylsäuremethylester	H_2O	0	$7,7 \pm 0,2$	—	—
2-Vinylpyridin	DMF	4	0	—	—

[a] DMF = Dimethylformamid.

[16] R. C. Schulz, S. Suzuki, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 53, 145 (1962).

[17] Nach US.-Pat. 2 657 192 (1951), Erf.: H. C. Miller u. H. S. Rothrock, sollen lösliche Polyacroleine und Acrolein-Copolymere entstehen, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von Alkoholen ausführt.

[18] J. Redtenbacher, Liebigs Ann. Chem. 47, 113 (1843).

[19] R. M. Joshi, Makromolekulare Chem. 55, 48 (1962).

[20] L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer-Verlag, Berlin 1951.

[21] R. C. Schulz, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 28, 197 (1958).

[22] R. C. Schulz, E. Kaiser u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 58, 160 (1962).

im wäßrigen System alle Copolymeren ausfielen, verließen die Reaktionen in Dimethylformamid oder Dioxan bei Umsätzen bis zu etwa 20 % homogen.

Die meisten Copolymeren mit über 20 Mol-% Acrolein-Gehalt sind nach Ausfällung und Trocknung unlöslich in organischen Lösungsmitteln; nur die Copolymeren aus Acrolein/Methacrylnitril oder Acrolein/Methacrolein lösen sich gut, sogar bis zu Acrolein-Gehalten von 70 Mol-%.

Überraschenderweise hängen die Parameter für ein bestimmtes Monomerenpaar (z. B. Acrolein/Acrylnitril oder Acrolein/Acrylamid) vom Reaktionsmedium ab [22]. Dieser Effekt wurde kürzlich auch für andere Monomerenpaare beschrieben (Acrylnitril/Äthylacrylat; Itaconsäureanhydrid/Styrol) [23, 24]. Zur Erklärung muß man annehmen, daß beim Ausfallen der Copolymeren während der Reaktion Konzentrationsverschiebungen eintreten, so daß die Monomerenverhältnisse in der flüssigen und in der festen Phase sich erheblich verschieben und vom ursprünglich vorgegebenen Monomerenverhältnis abweichen. Damit entfallen wichtige Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Gleichung (a) und die Berechnung der Q- und e-Werte. Dagegen stimmen die aus den Parametern der homogenen Copolymerisation berechneten Q- und e-Werte [24a] für Acrolein auch bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel gut überein (Zeilen 1 und 2 in Tabelle 1). Diese Werte dürften daher am zuverlässigsten sein.

Mit Hilfe der Statistik lassen sich aus den Copolymerisationsparametern die wahrscheinlichsten Anordnungen und die Zahl aufeinanderfolgender gleichartiger Grundbausteine (Sequenzlängen) berechnen. Da andererseits spektroskopische Messungen [25, 26] Angaben über die Zahl der isoliert stehenden Acrolein-Grundbausteine ermöglichen, lieferte das Studium der Copolymeren auch einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung der Homopolymeren.

Mit technischer Zielsetzung wurden Copolymerisationen zwischen Acrolein und Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylacetat, Methylacrylat oder Allyalkohol ausgeführt [17, 27]. Von den Acrylnitril-Acrolein-Copolymerisaten erhoffte man verbesserte Fasereigenschaften.

Von praktischem Interesse kann die Tatsache sein, daß die Copolymeren schon bei relativ kleinen Acroleingehalten die für Polyacroleine typische Reaktionsfähigkeit zeigen (siehe Abschnitt 5). Beispielsweise sind Acrylnitril-Acrolein-Copolymerivate löslich in wäßriger

[23] J. Brandrup, Faserforschung u. Textiltechn. 12, 133, 208 (1961).

[24] J. Drougas u. R. L. Guile, J. Polymer Sci. 55, 297 (1961).

[24a] Die Q-Werte sind Maßzahlen für die Resonanzstabilisierung des Monomeren, die e-Werte sollen die effektive Gesamtladung an der Doppelbindung kennzeichnen; sie werden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

C. C. Price, J. Polymer Sci. 3, 772 (1948).

[25] R. C. Schulz, H. Cherdron u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 29, 190 (1959).

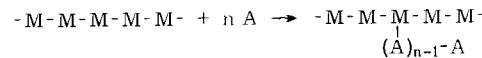
[26] E. Kaiser, Makromolekulare Chem., im Druck.

[27] DBP. 855162 (1944), Erf.: H. Wolz u. W. Bock; US.-Pat. 2416536 (1942), Erf.: H. T. Neher u. C. F. Woodward, US.-Pat. 2891037 (1959), Erf.: K. H. Reinhard.

Schwefeldioxyd-Lösung [28]. Aus diesen Lösungen können Folien gegossen oder im Naßspinnverfahren Fasern gesponnen werden [28a].

c) Ppropfcopolymerisation

Zur Ppropfcopolymerisation ist die Auslösung durch γ -Bestrahlung besonders vorteilhaft. Taucht man z. B. eine Scheibe aus Polymethacrylsäuremethylester in eine methanolische Lösung von Acrolein, so diffundiert das Monomere in das Polymere. Bei der anschließenden Bestrahlung werden Seitenzweige aus Acrolein-Grundbausteinen auf die Polymethacrylat-Ketten aufgepropft [29].



M = Methylmethacrylat; A = Acrolein.

Dabei polymerisiert das eindiffundierte Acrolein viel schneller als Acrolein bei Bestrahlung in Substanz.

Die Ppropfcopolymeren sind in allen Lösungsmitteln unlöslich; eine Trennung der polymeren Komponenten durch Extraktion gelingt nicht. Das aufgepropfte Polyacrolein enthält Aldehydgruppen, die zu den gleichen chemischen Umsetzungen fähig sind wie in den Homopolymerisaten (siehe Abschnitt 5). Sie können z. B. durch die Farbreaktion mit fuchsinschweißiger Säure nachgewiesen werden.

Man kann die Bedingungen bei der Diffusion des Monomeren so wählen, daß nur eine dünne Oberflächenschicht gepropft wird. Dann entstehen Scheiben, die im Inneren aus unverändertem, löslichem Polymethacrylester bestehen und an der Oberfläche eine unlösliche Schicht mit den Eigenschaften eines polymeren Aldehyds tragen. Die Dicke dieser Schicht läßt sich durch Anfärben sichtbar machen.

Eine andere Methode zur Herstellung von Oberflächen-ppropfcopolymeren wird im Abschnitt 5 beschrieben.

3. Polymerisation der Carbonylgruppe (3.4-Stellung)

Auch die C=O-Doppelbindung ist zur Polymerisation fähig, doch sind hier nur ionische Katalysatoren brauchbar.

Es ist schon lange bekannt [30], daß Acrolein unter dem Einfluß von Basen in ölige oder feste Produkte übergeht, die sich durch ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit vom Disacryl [18] und von den Produkten der radikalischen Polymerisation deutlich unterscheiden. Die

[28] DBP. 1019825; US.-Pat. 3036978 (1958), Erf.: W. Kern, R. C. Schulz u. H. Cherdron.

[28a] DAS 1104183 (1959), Erf.: W. Göltner u. P. Schlack; Belg. Pat. 593 116.

[29] A. Henglein, W. Schnabel u. R. C. Schulz, Makromolekulare Chem. 31, 181 (1959).

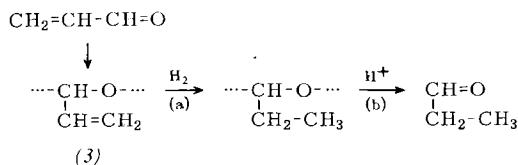
[30] C. Moureau u. C. Dufraisse, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 169, 621 (1919); 191, 1126 (1930).

Bildung der Oligomeren wurde als Michael-Addition gedeutet [31]. Die Struktur der höhermolekularen Produkte war ungeklärt; man formulierte Polykondensations-Reaktionen [31a].

Als Katalysatoren wurden z. B. beschrieben: Natriumhydroxyd [31, 31a], Kaliumcarbonat [31a], Schwefeldioxyd [32], Thioharnstoff [33], Oxyde von Kupfer, Silber, Quecksilber und Blei [34], Alkali- oder Erdalkalinitrite [35], Schwefelsäure-ätherat [8, 9], Bortrifluorid-ätherat [8, 9], Bortrifluorid [35a] und Natrium [35b].

Ausgehend von früheren Beobachtungen [8] verwenden wir für unsere Versuche ein besonders gereinigtes Acrolein und wählten die für anionische Polymerisationen typischen Katalysatoren, z. B. Naphthalin-natrium, Trityl-natrium, n-Butyl-lithium, Natriumamid oder metallisches Natrium [36]. Bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit sind die Polymerisationen zwischen +30 und -60 °C gut reproduzierbar. Das Lösungsmittel beeinflußt nicht nur die Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern auch die Eigenschaften der Polymerivate.

Die IR-Spektren zeigen, daß die so gewonnenen Polyacroleine eine ganz andere Struktur haben müssen als die Redox-Polymerisate. Sie enthalten nur wenige Aldehydgruppen, wie sich aus dem N-Gehalt nach der Umsetzung mit Phenylhydrazin ergibt. Andererseits nehmen sie bei der katalytischen Hydrierung bis zu 0,7 Mol H₂ pro Grundmol Acrolein auf [Reaktion (a)]. Die hydrierten Polymeren liefern bei saurer Hydrolyse Propionaldehyd [Reaktion (b)]. Demnach sind die mit starken anionischen Katalysatoren hergestellten Polyacroleine im wesentlichen durch Polymerisation in 3,4-Stellung entstanden und aus dem Grundbaustein (3)



aufgebaut. Daneben kommt aber auch der Grundbaustein (2) vor. Der Gehalt an Doppelbindungen und Carbonylgruppen hängt von den Katalysatoren und Polymerisationsbedingungen ab. Das Verhältnis x:y der Grundbausteine in Formel (4) kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Polymere mit dieser Struktur sind

[31] E. E. Gilbert u. J. J. Donleavy, J. Amer. chem. Soc. 60, 1911 (1938).

[31a] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 105 (1950); hier auch Patent-Zitate.

[32] DBP. 1062012 (1958). Erf.: O. Schweitzer.

[33] DRP. 733099 (1938); 737125 (1939); 745422 (1939); 748690 (1938). Erf.: F. Köhler.

[34] US-Pat. 2819252 (1954), Erf.: E. C. Shokal; Franz. Pat. 1138853 (1955).

[35] US.-Pat. 2 809 185 (1954), Erf.: G. W. Hearne, D. S. LaFrance u. E. C. Shokal.

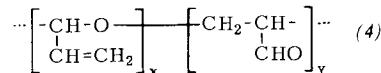
[35a] J. V. Andreeva, M. M. Koton u. K. A. Kovaleva, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 4, 528 (1962).

[35b] M. M. Koton et al., Hochmolekulare Verbind. (russ.) 4, 1537 (1962).

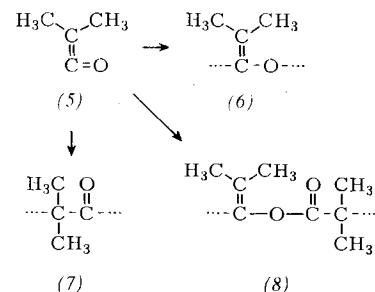
[36] R. C. Schulz u. W. Passmann, Makromolekulare Chem. 60, 139 (1963).

139 (1963).

gewissermaßen Copolymerisate mit der Besonderheit, daß die Grundbausteine Isomere desselben Monomeren sind.



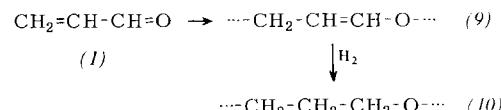
Ein ähnlicher Fall liegt bei der von Natta und Mitarbeitern [37] beschriebenen ionischen Polymerisation von Dimethylketen (5) vor. Auch dieses Monomere ist eine ungesättigte Carbonylverbindung, in der sowohl die C=C-Doppelbindung (7) als auch die C=O-Doppelbindung (6), aber auch beide Gruppen gleichzeitig (8) polymerisieren können. Die Doppelbindungen sind aber im Gegensatz zum Acrolein kumuliert.



Die seitenständigen Vinylgruppen der Polymeren (3) oder (4) sind noch zur radikalischen Polymerisation fähig. Unter ähnlichen Bedingungen wie ungesättigte Polyester lassen sich diese Polyacroleine mit z. B. Styrol oder Methylmethacrylat copolymerisieren unter Bildung von klaren, harten, unlöslichen Formkörpern. Die Kombination der beiden Polyreaktionen ist ein neues Prinzip für die Herstellung von Copolymeren [38].

4. Polymerisation in 1,4-Stellung

Sieht man Acrolein als 1,3-Dien an, so ist auch eine Polymerisation in 1,4-Stellung in Betracht zu ziehen. Eine lineare 1,4-Addition würde zu Polymeren mit dem Grundbaustein (9) führen. Obwohl derartige Bausteine



diskutiert wurden [9,35b,39], ließen sie sich bisher in keinem Polyacrolein sicher nachweisen. Es konnte nur gezeigt werden, daß sie in den oben beschriebenen anionischen Polymerisaten nicht vorkommen. Bei der Hydrierung müßten Polyäther (10) entstehen, die mit Polytrimethylenoxyd identisch wären [36].

Auch eine cyclisierende 1,4-Addition unter Bildung von Polymeren (13) wäre denkbar. Nach Alder und Rüden [40] kann sich Acrolein wie Butadien an Dienophilien

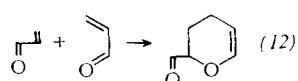
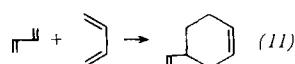
[37] G. Natta et al., Makromolekulare Chem. 44/46, 546 (1961);
 51, 148 (1962).

[38] R. C. Schulz u. W. Passmann, Makromolekulare Chem. 72, 198 (1964).

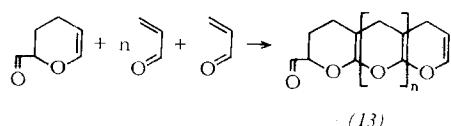
[39] R. C. Schulz, Angew. Chem. 73, 777 (1961).

[40] K. Alder u. E. Rüden, Chem. Ber. 74, 920 (1941).

addieren. Im einfachsten Fall führt die Reaktion in Analogie zur Bildung von Vinylcyclohexen (11) [41]

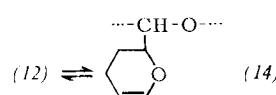


zum 2-Formyl- Δ^5 -dihydropyran (12). Scherlin und Mitarbeiter [42] nehmen an, daß sich an diese Dimerisierung des Acroleins weitere 1,4-Additionen anschließen und dadurch Polymere (13) entstehen können.

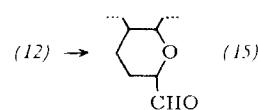


Eine solche Reaktionsfolge wurde zwar noch nicht nachgewiesen, aber es ist denkbar, daß in den undestillierbaren Rückständen, die bei der Herstellung von (12) anfallen, solche Verbindungen vorkommen. Der gleiche Grundbaustein wie in (13) entsteht auch, wenn benachbarte Aldehydgruppen der mit radikalischen Katalysatoren gebildeten Polyacroleine (2) unter Ringschluß reagieren (18). Der Unterschied zwischen (13) und (18) liegt in den Endgruppen.

Bei der Dimerisierung des Acroleins entsteht wiederum ein ungesättigter Aldehyd (12). Es ist bekannt, daß diese zunächst dünnflüssige Verbindung bei der Lagerung viscos wird und schließlich zu einem trüben, klebrigen Harz erstarrt. Aus den Infrarotspektren gereinigter Proben ergab sich, daß dieser meist als „spontane Polymerisation“ bezeichnete Vorgang in der Bildung eines polymeren Acetals (14) besteht [43, 44a, b]. Beim Erwärmen auf über 185 °C tritt fast vollständige Depolymerisation ein.



Unter den Bedingungen der kationischen Polymerisation lässt sich Formyldihydropyran (12) wie ein Vinyläther polymerisieren [44a]. Die Produkte erweichen ohne Zersetzung bei 240 bis 260 °C. Aus IR-Spektren und chemischen Reaktionen folgt die Struktur (15).



[41] F. Hofmann, Angew. Chem. 25, 1465 (1912); J. C. Hillyer and L. V. Smith, Ind. Engng. Chem. 45, 1133 (1953).

[42] S. M. Scherlin et al., Chem. J. (russ.) 8 (70), 22 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 1971.

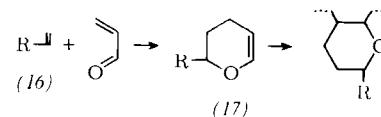
[13] K. Mauersch, unveröffentlichte Versuche.

[44a] S. Potnis, K. Shohara, R. C. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 63, 78 (1963).

[44b] H. Ohse, H. Cherdron u. F. Korte, Makromolekulare Chem., im Druck.

Auf Grund der Bruttoformel ihrer Grundbausteine sind (14) und (15) als Polymere des Acroleins zu bezeichnen, obwohl sie sich von den Polymeren (2), (3) und (4) weitgehend unterscheiden.

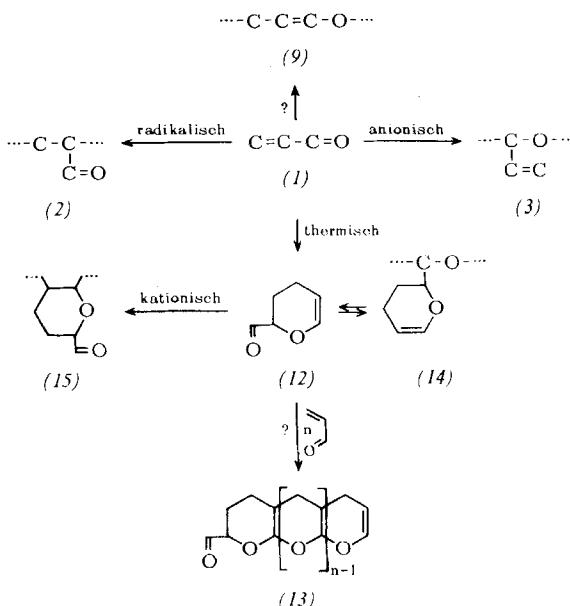
Die vorgelagerte Bildung des Dimeren eröffnet eine neue Möglichkeit zur Herstellung von Acrolein-Copolymerisaten [43]. Acrolein bildet nämlich mit vielen Vinyl- und Acrylverbindungen (16) Dien-Addukte unter Bildung von 2-substituierten Dihydropyranen (17) [45].



Besonders leicht gelingt die Addition an N-Vinylverbindungen [46], z. B. (16), R = NH-CO-OR', NH-CONHR'. Verbindungen vom Typ (17) lassen sich wie (12) als cyclische Vinyläther betrachten und können polymerisiert werden. Diese Polymeren sind eine neue Art von 1:1-Copolymerisaten aus Acrolein und der ungesättigten Verbindung (16).

Dihydropyran (17), R = H, lässt sich ebenfalls polymerisieren [47a, b]. Da es bei der thermischen Zersetzung Acrolein und Äthylen bildet [48], könnte Polydihydropyran als ein 1:1-Copolymerisat aus Acrolein und Äthylen angesehen werden.

Die in den Abschnitten 2 bis 4 behandelten Reaktionen zum Aufbau von Polymeren aus Acrolein sind im Schema 1 zusammengefaßt. Es wird daraus deutlich, daß Acrolein eine Sonderstellung unter den Monomeren einnimmt, weil durch die Wahl der Polymerisations-



Schema 1. Polymere aus Acrolein.

[45] Zusammenstellung siehe C. W. Smith [3], S. 211ff.

[46] R. C. Schulz u. H. Hartmann, Chem. Ber. 95, 2735 (1962).

[47a] S. Kamio, unveröffentlichte Versuche.

[47a] S. Kamo, divergentiontheorie Versuche.
 [47b] E. A. Sapozhnikova et al., Akad. Wiss. UdSSR 1962, (1) 167; Chem. Abstr. 1963, 15 389a; R. D. Kimbrough et al., J. Polymer Sci. B 2, 85 (1964).

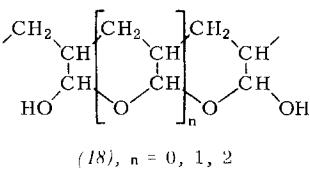
[48] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1954, Bd. 7/1, S. 253.

bedingungen der Wachstumsmechanismus und damit die chemische Struktur der Grundbausteine bestimmt wird. Bei den meisten anderen Vinyl- und Acrylverbindungen beeinflussen die Katalysatoren nur die Molgewichte, Verzweigungsgrade, Endgruppen oder die Taktizität. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polyacroleine hängen daher in viel stärkerem Maße von den Herstellungsbedingungen ab als bei anderen Polymeren. Durch die verschiedenen Arten von Copolymeren wird die Zahl der Variationen noch größer. Die Vielfalt der möglichen Grundbausteine bedeutet natürlich eine erhebliche Erschwerung bei der Charakterisierung und Strukturaufklärung der Polymeren. So werden die häufig widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der Polyacroleine verständlich. Sie sind nicht nur eine Folge unterschiedlicher Molgewichte, sondern werden meist auch durch Verschiedenheiten im chemischen Aufbau verursacht.

Auf die Verwendung von Acrolein bei Polykondensationsreaktionen kann hier nicht eingegangen werden (siehe z. B. [31a, 49, 50]).

5. Chemische Umsetzungen an Polyacroleinen

Die mit Hilfe von Redoxsystemen im wäßrigen Medium erhaltenen Polyacroleine sind chemisch sehr einheitlich. Sie zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus, da praktisch jeder Grundbaustein eine Aldehydgruppe enthält. Von den Aldehydgruppen entlang der Hauptkette eines Makromoleküls liegt nur ein Teil in freier Form vor; die meisten bilden cyclische Aldehydhydratäther [51]. Ohne auf Einzelheiten der Strukturaufklärung einzugehen, kann als sicheres Ergebnis physikalischer und chemischer Untersuchungen Formel (18) als das am häufigsten vorkommende Strukturelement angesehen werden [9, 52–54].



Entlang der C–C-Hauptkette vom Polymerisationsgrad 100 bis 20000 bilden jeweils Sequenzen von 2 bis 4 Grundbausteinen annellierte Tetrahydropyran-Ringe. Dazwischen stehen isoliert 10 bis 20 Mol-% freie Aldehydgruppen. Durch Nebenreaktionen bei der Polymerisation entstandene Verzweigungen, C=C-Doppelbindungen und Ketogruppen machen insgesamt sicher nicht mehr als 8 bis 10 Mol-% aus. Die Makromoleküle

[49] DBP. 837289, Erf.: H. Orth; DBP. 802826, 824732 (1951), Erf.: F. Köhler; DBP. 1112628, Erf.: R. Zimmermann u. H. Hotze.
[50] F. Brown, D. E. Hudgin u. R. J. Kray, J. chem. Engng. Data 4, 182 (1959).

[51] R. C. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 18/19, 4 (1956).

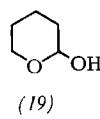
[52] R. C. Schulz, Kunststoffe 48, 257 (1958).

[53] R. C. Schulz, J. Kovacs u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 54, 146 (1962).

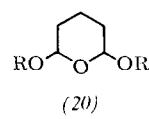
[54] R. C. Schulz, K. Meyersen u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 54, 156 (1962); 59, 123 (1962).

können, wenn überhaupt, nur über leicht spaltbare Hydratäther-Gruppen vernetzt sein.

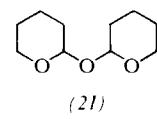
Über Umsetzungen an Redoxpolymerisaten des Acroleins wurde mehrfach berichtet [9, 51, 55–57]. Einige Reaktionen wurden auch an niedermolekularen Modellverbindungen, z. B. (19)–(21), studiert [54]. Diese Ver-



(19)



(20)



(21)

gleiche ergaben Anhaltspunkte für optimale Versuchsbedingungen, mögliche Nebenreaktionen, Zwischenstufen und Grenzen der Reaktion am Polyacrolein. Sie lieferten auch Vergleichssubstanzen für die Zuordnung der IR-Absorptionsbanden.

Es zeigte sich beispielsweise, daß die Grundbausteine in Formel (18) (wie entsprechende Modellverbindungen) zwar in vielen Fällen, aber doch nicht immer wie Aldehydgruppen reagieren. Hieraus erklären sich die Unterschiede in den maximal zu erreichenden Umsätzen bei Reaktionen mit Polyacroleinen.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Reaktionen mit Angabe der maximalen Umsetzungsgrade zusammengefaßt. Einzelheiten ergeben sich aus den in der Tabelle zitierten Originalarbeiten.

Alle Reaktionen lassen sich mit der Struktur (18) der Polymeren erklären. Auf Grund der Modellreaktionen sind verschiedene Typen zu unterscheiden.

a) Alle Pyranringe werden aufgespalten, und aus jedem Grundbaustein bildet sich das entsprechende Aldehyd-derivat. Polyacrolein reagiert in diesen Fällen wie ein polymerer Monoaldehyd, d. h. jeder Grundbaustein reagiert unabhängig von den Nachbargruppen. Man erzielt praktisch vollständige Umsätze. Diese Reaktionen eignen sich daher prinzipiell zur quantitativen Bestimmung der Aldehydgruppen. Beispiele: Bildung der Oxime, Phenylhydrazone, Oxydation, Reduktion.

b) Die Pyranringe begünstigen Reaktionen, an denen zwei Aldehydgruppen beteiligt sind. Polyacrolein reagiert dann wie eine polymere Dicarbonylverbindung, eine Reaktionsweise, die beim Polymethylvinyl-keton noch stärker ausgeprägt ist [58]. Der Umsatz ist bei diesen Reaktionen aus statistischen Gründen auf maximal 86 Mol-% begrenzt [58a]. Beispiel: Disproportionierung nach Cannizzaro.

c) Die Reaktionen treten nur an den halbacetalartigen OH-Gruppen ein, ohne daß die Pyranringe geöffnet werden. Da im Mittel 2 OH-Gruppen auf 2 bis 4 Grundbausteine entfallen, liegen die Umsätze (pro Aldehydgruppe gerechnet) zwischen 50 und 25 Mol-%. Beispiele: Reaktionen mit Alkoholen, Mercaptanen, sek. Aminen, Cyanessigester und anderen methylenaktiven Verbindungen.

[55] R. C. Schulz, Kunststoffe-Plastics 6, 32 (1959).

[56] R. C. Schulz u. I. Löflund, Angew. Chem. 72, 771 (1960).

[57] R. C. Schulz, Kolloid-Z. 182, 99 (1962).

[58] R. C. Schulz, H. Vielhaber u. W. Kern, Kunststoffe 50, 500 (1960).

[58a] P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 61, 1518 (1939); 64, 177 (1942).

Tabelle 2. Chemische Umsetzungen mit Redoxpolymerisaten des Acroleins.

Umsetzung	Reagens oder Katalysator	Nachgewiesene Grundbausteine im Polymeren	Umsetzungsgrad [a]	Lit.
Reduktion	KBH_4	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ [b]	>90	[53, 61]
Oxydation	H_2O_2 ; CH_3COOOH	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$	>90	[62]
Oximierung	NH_2OH	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHNOH}$	≈ 90	[63, 64]
Hydrazonebildung	$\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NHR}$ [c]	70–90 [d]	[65]
	$\text{R}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$	[d]	[72]
Disproportionierung	NaOH	$-\text{CH}_2-\overset{\text{HOH}_2\text{C}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{HOH}_2\text{C}}{\text{CH}}}$	60–70	[66]
Acetalisierung	$\text{R}-\text{OH}$ oder $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{OR}$	30–40 [d]	[67]
Mercaptalisierung	$\text{R}-\text{SH}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{SR}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{SR}$	35–45 [d]	[68]
Schiffsche Basen	$\text{R}-\text{NH}_2$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}=\text{N}-\text{R}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2}{\text{CH}}}$ [e]	30–50	[54, 65]
Knoevenagel-Kondensation	$\text{R}^1-\text{CH}_2-\text{R}^2$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{R}^1\text{CR}^2}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}=\text{CHR}^1\text{R}^2}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}$	20–50 [d]	[54, 69]
Autoxydation	O_2	bis 120°C keine Reaktion	—	[59]
Bisulfit-Addukte	$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; NaHSO_3	(22) \rightleftharpoons (23) + SO_2 [g]	[f]	[55, 59, 71]
Farbreaktionen			[f]	[59]
Aldol-Kondensation	CH_2O	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$	≈ 90	[70]

[a] Definiert als Zahl der umgesetzten Grundbausteine pro 100 Grundbausteine. Berechnet aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung der polymeren Reaktionsprodukte oder deren Derivate; dazu wurde vorausgesetzt: 1. Polyacrolein hat die ideale Zusammensetzung $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_n$; 2. neben den umgesetzten Grundbausteinen kommen nur noch Acrolein-Grundbausteine vor.

[b] Veresterungen, Xanthogenierung und Verätherungen der Polyallylalkohole siehe [53] und [61].

[c] Überführung in polymere Formazane, deren Oxydation zu Tetrazoliumsalzen und deren Komplexbildung siehe [65].

[d] Der maximale Umsatz hängt von R ab. [e] Diskussion weiterer Strukturen siehe [54] und [69].

[f] Der Umsetzungsgrad ließ sich nicht bestimmen.

[g] Umsetzungen mit der Bisulfit-Additionsverbindung siehe [56] und [57].

[59] R. C. Schulz, I. Löflund u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 32, 209 (1959).

[60] R. Hank, Makromolekulare Chem. 52, 108 (1962); R. C. Schulz, J. Kovács u. W. Kern, ibid. 52, 236 (1962).

[61] R. C. Schulz u. P. Elzer, Makromolekulare Chem. 42, 205 (1961).

[62] R. C. Schulz, I. Löflund u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 28, 58 (1958).

[63] R. C. Schulz, H. Fauth u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 20, 161 (1956).

[64] M. Marx u. J. Kovacs, unveröffentlichte Versuche.

[65] R. C. Schulz, R. Holländer u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 40, 16 (1960).

[66] R. C. Schulz, E. Müller u. W. Kern, Naturwissenschaften 45, 440 (1958).

[67] R. C. Schulz, H. Fauth u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 21, 227 (1956).

[68] R. C. Schulz, E. Müller u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 30, 39 (1959).

[69] R. C. Schulz, K. Meyersen u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 53, 58 (1962).

[70] R. C. Schulz, J. Kovács u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 67, 187 (1963).

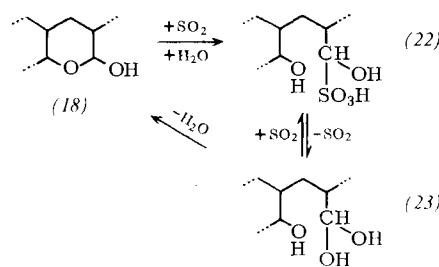
[71] DBP 1016020 (1955), Erf.: W. Kern u. R. C. Schulz; DBP 1019825 (1956), Erf.: O. Schweitzer, W. Kern, R. C. Schulz u. R. Holländer; DBP 1083051 (1958), Erf.: W. Kern, R. Schulz u. I. Löflund; DAS 1156649 (1963), Erf.: W. Himmelmann, H. Ulrich u. H. Meckl, Agfa AG.

d) Reaktionen, die nur bei Anwesenheit freier Aldehydgruppen ablaufen, werden durch die Pyranringe praktisch vollkommen verhindert. Wir sehen hierin den Grund für das Versagen von Peroxydationsreaktionen und von Radikalketten-Übertragungsreaktionen. Auch die Autoxydation ist bisher nicht gelungen [59]. Wegen dieser Beständigkeit gegen molekularen Sauerstoff ist trockenes Polyacrolein vollkommen stabil, leicht zu handhaben und auch unter Luftzutritt unbegrenzt lagerfähig.

Weil die Redoxpolymerisate in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind [60], beginnt jede Umsetzung im heterogenen System. Man muß die Versuchsbedingungen möglichst so wählen, daß mit fortschreitender Reaktion die polymeren Umsetzungsprodukte in Lösung gehen. Die sich aus der Löslichkeit der Komponenten und der Viscosität der Lösungen ergebenden Einschränkungen in den Reaktionsbedingungen sind häufig die Ursache dafür, daß die maximal möglichen Umsetzungsgrade nicht erreicht werden.

Eine Sonderstellung unter den Reaktionen des Polyacroleins nimmt die Addition von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit ein. Es entstehen wasserlösliche Derivate mit besonderer Reaktionsfähigkeit. Die meisten der oben genannten Reaktionen lassen sich auch mit den Polyacrolein-Schwefligsäure-Addukten ausführen.

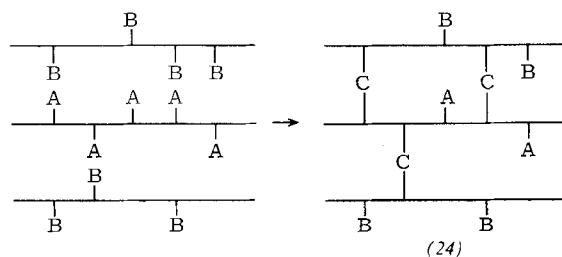
Das Addukt (22) steht im Gleichgewicht mit schwefliger Säure und einer hydratisierten Form (23) des Polyaldehyds [59]. Es läßt sich nicht isolieren; daher kann der Umsetzungsgrad nicht bestimmt werden. Sicher ist, daß schon die Addition weniger Moleküle schwefliger Säure pro Makromolekül genügt, um die Polyacroleine



wasserlöslich zu machen. Beim Eindampfen oder Gefriertrocknen der Lösung entsteht wieder das unlösliche Polyacrolein. Die Polyacrolein-Schwefligsäure-Addukte sind starke Polyelektrolyte. Sie haben die Eigenschaften von Netzmitteln und können als hochmolekulare Emulgatoren verwendet werden [15].

[72] Mit Girard-Reagens T beträgt der Umsatz 25 bis 30 Mol-%; die Reaktion von Polyacrolein mit Aminosäurehydraziden wurde von Th. Kauffmann u. F. P. Boettcher. Liebigs Ann. Chem. 625, 123 (1959), beschrieben.

Besonders hervorzuheben ist die Fähigkeit des mit schwefliger Säure löslich gemachten Polyacroleins, mit reaktiven Gruppen anderer Polymere zu reagieren [56, 57]. Es entstehen dabei durch Hauptvalenzbindungen vernetzte „Verbundpolymere“ (24).



A = CH(OH)₂; B = OH; SH; NH; NH₂
C = Acetal-, Mercaptal-, Azomethingruppen.

Die hierbei nicht umgesetzten Aldehydgruppen können durch Farbreaktionen nachgewiesen werden und sind weiteren Reaktionen zugänglich. Unter bestimmten Bedingungen bilden sich die Verbundpolymeren nur an der Oberfläche von Folien, Fasern, Scheiben usw. Man erhält dann auf einem anderen als im Abschnitt 2c geschilderten Wege neuartige Oberflächen-Pfropfcopolymerisate.

Die hier beschriebenen Umsetzungen lassen sich nicht nur mit den Homopolymerisaten, sondern auch mit den meisten Acrolein-Copolymeren ausführen. Je nach Art des Comonomeren und des Gehaltes an Aldehydgruppen können die Eigenschaften der polymeren Derivate innerhalb weiter Grenzen variieren.

Außer den genannten Reaktionen an Aldehydgruppen oder halbacetalartigen Hydroxylgruppen sind auch Umsetzungen an den zur Carbonylgruppe α -ständigen H-Atomen der Hauptkette möglich; ein Beispiel hierfür ist die Aldolkondensation mit Formaldehyd.

Es ist mir eine besondere Freude, auch an dieser Stelle Prof. W. Kern meinen herzlichen Dank auszusprechen. Ich verdanke ihm nicht nur die Anregung zur Bearbeitung dieses Gebietes, sondern auch jahrelange Förderung und Beratung. – An den Untersuchungen waren folgende Damen und Herren beteiligt: H. Cherdron, P. Elzer, H. Fauth, C. Gutweiler, R. Holländer, E. Kaiser, K. Kamio, J. Kovács, I. Löflund, M. Marx, E. Masuhara, K. Meyersen, M. Miethling, E. Müller, R. Neub, H. Ohse, W. Passmann, S. Potnis, R. Schaaf, K. Shohara, S. Suzuki. Ihnen allen danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit. Unser aller Dank gilt der Firma Degussa, Frankfurt/M., die durch großzügige finanzielle Unterstützung unsere Arbeiten wesentlich förderte.

Eingegangen am 17. Dezember 1963 [A 359]