

Oligomere der kationischen und der anionischen Caprolactam-Polymerisation

M. Rothe, Mainz

Der Mechanismus der kationischen und der anionischen Lactam-Polymerisation und die Struktur der Polymerisate wurden mit Hilfe von Oligomeren einheitlicher Molekülgröße untersucht [6]. Kurze Umsetzung von Caprolactam mit molaren Mengen Initiator (kationisch: HCl, Sulfonsäuren, Ortho-, Pyro- und Polyphosphorsäure, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; anionisch: N-Lactam mit N-Acyl lactam) liefert Oligomerengemische, die chromatographisch und elektrophoretisch getrennt, spektroskopisch untersucht und durch Vergleich mit synthetisierten authentischen Oligomeren identifiziert wurden.

Bei kationischer Polymerisation wurden Oligo-(ϵ -aminocaproyl)-caprolactame bis zum Heptameren nachgewiesen und mikropräparativ isoliert. Ihre Struktur ergibt sich durch die Synthese aus N-geschützten Oligoaminocapronsäure-chloriden und Caprolactam mit anschließender Abspaltung der Schutzgruppe (Carbobenzoxy-, Azidorest) oder durch die Umsetzung mit NH_2OH , die unter Abspaltung der endständigen Lactamringe zu den entsprechenden Oligo-aminocapron-hydroxamsäuren führt. Reaktionsauslösung und Kettenwachstum wurden anhand der Modellreaktion zwischen Caprolactam und N-Methylacetamid-hydrochlorid untersucht; dabei entstehen Acetylcaprolactam und Oligo-(aminocaproyl)-N-methylamide.

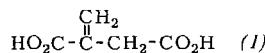
In anionischen Polymerisaten wurden die drei Anfangsglieder aus der Reihe der N-Acetyloligo-(aminocaproyl)-caprolactame nachgewiesen. Zur Prüfung auf Verzweigungen wurde Bis-(ϵ -aminocaproyl)- ϵ -aminocapronsäure synthetisiert.

Kationische und anionische Lactam-Polymerisation führen nach verschiedenen Mechanismen zu Polymeren mit gleichen Lactam-Endgruppen.

Über die radikalische Polymerisation der Itaconsäure

D. Braun und I. A. Aziz El Sayed, Darmstadt

Während der radikalischen Polymerisation der Itaconsäure



(I) nimmt der Gehalt an Carboxylgruppen im polymerisierenden System proportional der Menge des gebildeten Polymeren ab. Gleichzeitig entsteht unabhängig von der Art des Initiators und des Lösungsmittels Kohlendioxyd. Die Polymeren besitzen nur etwa die Hälfte des für Polyitaconsäure zu erwartenden Gehaltes an Carboxylgruppen. – Bei radikalischen Copolymerisationen mit Itaconsäure wird ebenfalls Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt.

Das abgespaltene Kohlendioxyd stammt aus der primären Carboxylgruppe des Monomeren; bei der Polymerisation des entsprechenden Itaconsäurehalbesters entwickelt sich kein Kohlendioxyd.

Analytische und spektroskopische Untersuchungen gestatten Aussagen über die Struktur der Polymerisate. Durch Folgereaktionen abgespaltener Carboxyl-Radikale entstehen während der Polymerisation Hydroxyl- und Formyl-Radikale, die teilweise in die Polymeren eingebaut werden und darin bestimmt werden können.

Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation der Itaconsäure ist noch nicht völlig geklärt; Modellversuche erlauben aber Schlüsse über den Reaktionsverlauf.

[6] Mit H. Boenisch, D. Essig, K. Gehrke, G. Reinisch und I. Rothe.

Metallchelate als Polymerisationsinitiatoren

H. Naarmann, Ludwigshafen/Rhein

Metallchelate (Acetylacetone) eignen sich als Initiatoren der Vinylpolymerisation.

Am Beispiel der Styrolpolymerisation wird die Abhängigkeit der Initiatorwirkung vom Zentralatom und vom Komplexligand erläutert. Mangan(III)- und Kobalt(III)-Chelate von aliphatischen 1,3-Dicarbonylverbindungen sind am wirksamsten.

Durch Vorbestrahlung mit energiereichen Strahlen oder durch Kombination mit Cokatalysatoren, wie organischen Halogenverbindungen (z. B. n-Amylchlorid) oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Cyclooctadien), lassen sich die Metallchelat-Initiatoren aktivieren.

Mehrere Befunde machen einen radikalischen Mechanismus wahrscheinlich. Das zentrale Metallatom beeinflußt den sterischen Aufbau der Polymerkette. Der 1,4-cis-Anteil in Polybutadien ist bei Ionenradikalen von 0,6–0,7 Å besonders groß. Ein Minimum liegt bei Ionenradikalen um 1,0 Å.

Die Butadienpolymerisation in Emulsion mit Metallchelaten führt zu Polymeren mit deutlich erhöhten Anteilen an 1,4-cis-Konfiguration und entsprechend niedriger liegenden Glastemperaturen.

Über die Ppropfpolymerisation von Vinylverbindungen auf Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate

H. Bartl und D. Hardt, Leverkusen

Äthylen-Vinylacetat-Copolymere sind wegen ihres Gehaltes an aktiven Wasserstoffatomen eine gute Ppropfbasis. Sie wurden als Substrate für die Ppropfpolymerisation mit Vinylacetat, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, Acrylnitril, Styrol, Vinylidenchlorid und Vinylchlorid verwendet. Die höchsten Ppropfungsgrade erzielt man nach der Methode der Suspensionspolymerisation, indem man das Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat im Monomeren löst, die Lösung in Wasser mit einem Schutzkolloid dispergiert und polymerisiert.

Die Ppropfungstendenz ist der Aktivität der Monomer-Radikale proportional. Unter gleichen Bedingungen erfaßt Vinylchlorid die größten Substratmengen, gefolgt von den Acrylestern und Acrylnitril; Styrol ppropft das Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat nur in sehr geringem Ausmaß.

Die physikalischen Eigenschaften der Ppropfpolymerisate hängen weitgehend davon ab, ob die Endprodukte ein in sich verträgliches Polymerisatgemisch darstellen. Ausgesprochen unverträglich sind die Styrol-Ppropfpolymerisate, während die Vinylchlorid-Ppropfpolymerisate in jeder Zusammensetzung und auch in Mischung mit reinem Polyvinylchlorid verträglich sind. Mit hohen Vinylchloridanteilen haben die Produkte die Eigenschaften eines schlagfesten PVC, während sie bei hohem Substratanteil einem Weich-PVC ähnlich sind.

Polymerisation von Formaldehyd mit Hilfe von adsorbiertem Wasser

G. Schröder, Darmstadt

Leitet man wasserfreien, gasförmigen Formaldehyd in die Suspension eines anorganischen Salzes in einem Kohlenwasserstoff ein, so erhält man unter bestimmten Voraussetzungen hochmolekulare Polyoxymethylendihydrate. Die experimentellen Befunde führen zu dem Schluß, daß die Polymerisation nach einem anionischen Mechanismus verläuft. Die Startreaktion findet an der Kristalloberfläche mit dort adsorbiertem Wasser statt. Obwohl das Polymerisat in kompakter Form anfällt, läßt sich das Salz leicht mit Wasser auswaschen.