

Im Vergleich zur Polymerisation von monomerem Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins ergeben sich die folgenden technischen Vorteile:

1. Infolge der kompakten Form, in der das Polymerisat anfällt, kann ein gegebenes Reaktorvolumen besser benutzt werden.
2. Eventuell im Polymerisat verbleibende Katalysatorreste beschleunigen nicht den Abbau des Polymeren bei der Weiterverarbeitung.
3. Die Anforderungen an die Reinheit des Monomeren und des Lösungsmittels zur Erzielung technisch brauchbarer Molekulargewichte sind geringer.

### Übertragungsreaktionen bei der kationischen Polymerisation des Trioxans

V. Jaacks, Mainz

Bei der kationischen Polymerisation von Trioxan in Gegenwart von niedermolekularen Estern, Anhydriden, Acetalen oder leicht spaltbaren Äthern werden durch Übertragung thermisch stabile Polyoxymethylene gebildet, welche Ester- bzw. Ätherendgruppen besitzen. Analoge Übertragungsreaktionen können an den C—O—C-Gruppen von hochmolekularen Polyester, Polyäthern oder Polyacetalen eintreten. Es entstehen dann thermisch stabile Block- oder Pfropfcopolymere, je nachdem ob die übertragende Gruppe in der Hauptkette des Polymeren steht, wie beim Poly-1,3-dioxolan und beim Polyäthylenterephthalat, oder ob sie wie beim Polyvinylacetat als Seitengruppe vorliegt. Der Einfluß der Übertragung durch Wasser wird diskutiert.

Überraschenderweise erhält man auch bei der Homopolymerisation von hochreinem Trioxan Polyoxymethylene mit thermisch und gegen Alkali stabilen Anteilen (bis zu 65%); dies wird auf intramolekulare Übertragungsreaktionen zurückgeführt.

### Die Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Formalen

H.-D. Hermann, Frankfurt/M.-Hoechst

Formaldehyd wurde in Gegenwart kationischer Katalysatoren mit cyclischen Formalen copolymerisiert. Hierzu wurde reiner monomerer Formaldehyd in einen inerten Kohlenwasserstoff eingeleitet, der den Katalysator gelöst enthielt. Gleichzeitig wurde das Comonomere zugegeben. In systematischen Versuchen wurde die Polymerisationstemperatur zwischen  $-20$  und  $+80^{\circ}\text{C}$ , die Katalysatorkonzentration zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, sowie die Comonomeren-Konzentration zwischen 2 und 20 Gew.-% variiert. Als Comonomere wurden 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxacycloheptan, 1,3,6-Trioxacyclooctan und 1,3-Dioxacyclohept-5-en verwendet. Als Katalysatoren dienten  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$ .

Die Copolymerisation gehorcht nicht der Gleichung nach Mayo und Lewis. Besonders auffallend ist, daß der Einbau der Comonomeren mit steigender Temperatur und steigender Katalysatorkonzentration begünstigt wird. Auch die Art des Katalysators ist von wesentlichem Einfluß auf die Zusammensetzung der Copolymerisate. Als besonders wirksame Katalysatoren erwiesen sich Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid.

Chemisch einheitliche, hochmolekulare und gegen Alkali beständige Copolymerisate wurden nur in einem verhältnismäßig engen Bereich der Polymerisationsbedingungen erhalten, z. B. aus Formaldehyd und 10 Gew.-% 1,3-Dioxacycloheptan, ca. 0,05 Gew.-%  $\text{SnCl}_4$  (bezogen auf die Monomeren) und  $60-80^{\circ}\text{C}$ .

Das anomale Verhalten bei der Copolymerisation wird durch eine Transacetalisierung zwischen den Polymermolekülen er-

klärt. Diese Transacetalisierung [7] wird durch Erhöhung der Temperatur und der Katalysatorkonzentration begünstigt. Sie wird dadurch bewiesen, daß bei der Polymerisation des Formaldehyds in Gegenwart eines Formalgruppen enthaltenden Präpolymeren ein einheitliches Copolymeres entsteht.

### Synthese und Autoxydation von Polyvinylmercaptan

W. H. Daly, K. Burg und C. G. Overberger, Brooklyn, N. Y. (USA) und Mainz

S-Vinyl-O-t-butylthiocarbonat wurde durch gleichzeitige Veresterung und Dehydrohalogenierung von S-( $\beta$ -Chloräthyl)-chlorthioformiat mit Kalium-t-butylat dargestellt. Die Polymerisation mit radikalischen Initiatoren ergab Poly-(S-vinyl-O-t-butylthiocarbonat), das durch Entfernung der t-Butoxycarbonyl-Gruppen in Poly-(vinylmercaptan) übergeführt werden konnte. Das gelang entweder durch Behandeln mit wasserfreiem Bromwasserstoff oder durch thermische Zersetzung der Thiocarbonat-Gruppierung. Diese letzte Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Methylxanthogenat nach Tschugaeff.

Die Autoxydation von Polyvinylmercaptan zur Disulfidstufe wurde in Dimethylsulfoxyd mit Eisen(III)-sulfat als Katalysator untersucht. Unter gleichen Bedingungen wurden die Oxydationsgeschwindigkeiten niedermolekularer Dithiole mit der Oxydationsgeschwindigkeit des Polymeren verglichen und folgende Reaktivitäten beobachtet: Polyvinylmercaptan  $>$  2,4-Pentandithiol  $>$  2,5-Hexandithiol  $>$  2,6-Heptandithiol. Die Reaktion war 1. Ordnung in bezug auf das  $\text{Fe(II)}$ -Ion und im untersuchten Konzentrationsbereich 0. Ordnung in bezug auf den Mercaptangehalt der Dithiole. Es wird eine Redoxreaktion zwischen einem  $\text{Fe(III)}$ - und einem  $\text{Fe(II)}$ -Mercaptankomplex auf der Autoxydationsstufe postuliert. Die Oxydation des Polyvinylmercaptans war von der Mercaptankonzentration nicht unabhängig. Durch die Konformation des Polymeren bedingter Einschluß von Sulfhydrylgruppen und die reduzierte Beweglichkeit der Mercaptangruppen an der Polymerkette sind mögliche Ursachen.

### Untersuchungen zur Molekulargewichtssprungreaktion von 1,4-cis-Polybutadien

W. Ring und H.-J. Cantow, Marl

Die stereospezifische Polymerisation von Butadien nach Ziegler mit einem Katalysatorsystem aus einer Kobalt- und einer aluminiumorganischen Verbindung zu cis-Polybutadien verläuft in Lösung in homogener Phase. Die mit fortschreitendem Umsatz und steigendem Molekulargewicht des Polymeren anwachsende Viskosität setzt der technischen Durchführung der Polymerisation Grenzen. Eine sprunghafte, definierte Erhöhung des Molekulargewichtes nach Ende der Polymerisation läßt sich jedoch durch Zusatz von Reagentien wie Alkyl- oder Acylhalogeniden erreichen [8].

Es wird über Untersuchungen zum Mechanismus der Sprungreaktion und ihren Einfluß auf den Molekülaufbau berichtet. Ein kationischer Reaktionsmechanismus wird belegt durch Verwendung von  $^{14}\text{C}$ -tert-Butylchlorid als molekulargewichtserhöhendem Agens, Bestimmungen der Molekulargewichtsverteilung mit der Baker-Williams-Kolonne und viscosimetrische und streulichtphotometrische Messungen.

Mittleres Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Molekülkonfiguration lassen sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen steuern.

[7] Vgl. K. Weissmermel, E. Fischer, K. Gutweiler u. H. D. Hermann, *Kunststoffe* 54, 410 (1964).

[8] E. F. Engel (Marl), 3rd International Synthetic Rubber Symposium, London, 13.-15. Oktober 1964.