

## 217. Neue Katalysatoren zur Polymerisation der Äthene bei Raumtemperatur

von Oskar Hagger.

(25. VIII. 48.)

Zur katalytischen Polymerisation der Äthene:  $H_2C=CRR'$  ( $R=H$ , Halogen, Alkyl;  $R'=Halogen$ , Nitril, Carboxyl, Ester, Phenyl, Carbazyl) werden in der Technik zumeist Peroxyde verwendet; für Emulsionspolymerisation die anorganischen, wasserlöslichen, z. B. Persulfat, und für Blockpolymerisation die organischen, im Monomeren löslichen, z. B. Benzoylperoxyd.

Plexiglas, der wichtigste Typ dieser Klasse, kann damit bei  $60^\circ C$ , also wesentlich unter dem Kochpunkt des Monomeren ( $100^\circ C$ ), in offenen Gefässen erzeugt werden.

Die Polymerisation bei Körpertemperatur oder gar bei Raumtemperatur zu farblosem Plexiglas war bisher in nützlicher Frist kaum möglich; tertiäre Aminoxyde ergeben Produkte, die sich im Licht färben<sup>1)</sup>.

Auf Grund der bekannten Polymerisation von Vinylverbindungen durch Hydrogensulfit<sup>2)</sup> in wässriger Emulsion haben wir die entsprechenden organisch substituierten Derivate der schwefligen Säure, die Sulfinsäuren, dargestellt, welche nicht nur in Wasser, sondern auch in den Monomeren löslich sind. Sie erwiesen sich erwartungsgemäss als ausgezeichnete Katalysatoren zur Emulsions- und Blockpolymerisation der Derivate des Äthylens, insbesondere für Methacrylsäure und Acrylsäure, deren Ester und Anhydride, welche damit bei Raumtemperatur polymerisiert werden können, sowie für Styrol und Enamine<sup>3)</sup>.

Die verschiedenen Sulfinsäuren unterscheiden sich in ihrer Lagerfähigkeit und Löslichkeit in den Monomeren, sind aber allgemein wirksam. Wir nennen als Beispiele die Sulfinsäuren von Toluol (p- und o-), Benzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Naphtalin( $\beta$ ), Xylol, p-Cymol, Pseudocumol, die Benzyl- und Isobutyl-derivate, und verwenden in den nachfolgenden Messungen das erstgenannte Produkt, die p-Toluolsulfinsäure (TS).

Zum Vergleich der Katalyse durch Sulfinsäuren gegenüber Peroxyden geben wir in Fig. 1 eine graphische Darstellung der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat (Ms) und Styrol (St), gemessen durch die mit der Zeit wachsende Viskosität. Man sieht,

<sup>1)</sup> Degussa, Brevet français N° 876279 (1941).

<sup>2)</sup> Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, 1943, p. 205.

<sup>3)</sup> Patente angemeldet in den meisten Ländern durch Gebr. De Trey AG., Zürich.

dass Sulfinsäure (S) bei 20° noch schneller polymerisierend wirkt als Peroxyd (P) bei 60°, während letzteres bei 20° überhaupt nicht härtet.

Die Darstellung durch eine Gerade im log./dekadischen Diagramm zeigt, dass die Polymerisation nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung erfolgt<sup>1)</sup>. Wir haben hier handelsübliches Methylmethacrylat verwendet, welches durch Hydrochinon stabilisiert ist (Ms).

Tabelle 1.

	Molbruch Katalyt: Monomer		Brinell-Härte getempert bei 20° C 60° C 100° C	
P = 0,1 m. 2,42% Benzoylperoxyd in Ms	1 : 100	bei 60° C	21,4	24,9
S = 0,1 m. 1,56% Toluolsulfinsäure in Ms	1 : 100	bei 20° C	9,7	24,2
S' = 0,1 m. TS + 0,1 m. Hydrochinon in Ms	1 : 100	bei 20° C		
S <sup>x</sup> = 0,05 m. TS in Styrol	1 : 200	bei 37° C		

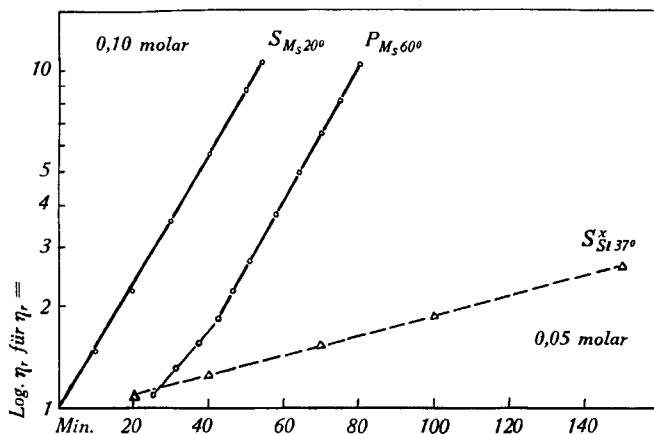


Fig. 1.

### Stabilisierung und Inhibition.

Spuren von Polyphenolen bewirken schon eine Bremsung der Polymerisation durch Peroxyde, sind aber andererseits unumgänglich nötig, um die Selbstpolymerisation der Acrylate zu verhindern und ein lagerfähiges Produkt zu erhalten. Die Autopolymerisation erfolgt durch Licht und Sauerstoff voraussichtlich über Peroxydanlagerungen

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **18**, 377—413 (1938); Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Berlin 1939, p. 28—53; Tagung der Bunsengesellschaft **16**, 201 (1941); **17**, 63 (1942); Z. Physik. Ch. (B) (1936—1948).

an die Vinylgruppe, welche die Härtung einleiten. Die Stabilisation durch Hydrochinon wäre mit der Reduktion dieser Oxyde zu erklären. Das Hydrochinon wird durch Benzoylperoxyd oxydiert und kann zu nachteiligen Gelbfärbungen führen; auch das entstandene Chinon wirkt in verhältnismässig geringen Mengen gegenüber dem Peroxyd-katalyt (1:10 molar) als Inhibitor<sup>1)</sup>2).

Die Sulfinsäuren oxydieren das Hydrochinon nicht. Ein äquimolarer Zusatz dieses Stabilisators verursacht nicht die geringste Färbung und Hemmung der Sulfinsäure-katalyse (Fig. 1). Chinhydron (1:4 molar) bewirkt sogar eine deutliche Beschleunigung, während Chinon die Sulfinsäure in stöchiometrischen Verhältnissen inaktiviert, was durch Bildung von Anlagerungsprodukten analog wie bei den Merkaptan-Chinon-Verbindungen verständlich wäre<sup>3)</sup>.

Eine oxydierende Wirkung der Sulfinsäuren ist aber durch die Ausscheidung von Jod aus angesäuerter Jodid-Lösung nachweisbar, worauf sich deren Verwendung als Desinfiziens gründet.

Die Polymerisation durch Sulfinsäuren beginnt sofort nach der Auflösung des Katalysators im Monomeren, während die Peroxyd-katalyse einen verzögerten Beginn aufweist, bis der Stabilisator oxydiert worden ist.

#### Härte der Polymerisate.

Es war vorauszusehen, dass die Härte der bei tieferen Temperaturen erzeugten Polymeren geringer ausfallen würden, weil die Viskosität mit sinkender Temperatur zunimmt und damit die freie Weglänge der Molekeln kleiner wird. Dies war tatsächlich der Fall. Wir erhielten aber durch Nachtempern bei Sulfin- und Peroxyd-katalyse gleich harte Produkte, sofern die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v(t)$  gleich gross war. Die *Brinell*-Härte, welche an kleinen Polymerisationsproben schnell und einfach messbar ist, gibt uns ein Mass für den mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}$ .

#### a) Polymerisationsgeschwindigkeit und Temperatur $v(T)$ .

Aus Fig. 2 finden wir, dass die viskosimetrisch gemessene Geschwindigkeit bei einer Erhöhung um  $10^\circ$  sich verdoppelt; es wird nur die halbe Zeit bis zur Erreichung einer bestimmten Viskosität bzw. Polymerisationsgrad benötigt. Daraus ergibt sich die Aktivierungsenergie  $q = 1,98 \cdot \frac{293.313}{20} \cdot 2,30 \cdot \log 4 = 12,6$  Kal/Mol. *Flory*<sup>4)</sup> fand für die Photopol. von Methylmethacrylat  $q = 10,3$  Kal/Mol., *Evans*<sup>5)</sup> für die Polymerisationswärme  $Q = 12,9$  Kal/Mol.

Die Temperaturerhöhung führt zu kleineren Polymerisationsgraden, wie schon für die Peroxydkatalyse und thermische Polymerisation gefunden wurde und hier durch die abnehmende Härte nachgewiesen wird.

<sup>1)</sup> *C. Price*, *Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds*, New York 1941, p. 86.

<sup>2)</sup> *G. V. Schulz*, loc. cit.

<sup>3)</sup> *J. I. Cunneen*, *Soc.* **1947**, 36 und 134.

<sup>4)</sup> *Flory*, *Am. Soc.* **59**, 241 (1937); **58**, 1877 (1936).

<sup>5)</sup> *A. G. Evans* und *E. Tyrall*, *J. Polym. Sci.* **2**, 387 (1947).

Dieses Ergebnis wird bestätigt durch Bestimmung der optischen Brechung bei  $\eta_r = 10$  und durch den Gang der daraus berechneten Polymerisationsgrade (% P  $\eta_r = 10$ ), welcher angibt, dass mit steigender Temperatur kürzere Ketten gebildet werden.

Tabelle 2.

Katalyt	Konzentration	Monomer	T	Molbruch	Brinell-Härte getempert bei			% P bei $\eta_r = 10$
					20° C	60° C	100° C	
I TS	0,025-m.	in Ms bei	20°	1 : 400				
II TS	„		30°			23,6	25,0	10,9
III TS	„		40°			15,4		11,7
4 TS	„		50°			11,6		13,2
5 BP	0,100	Plexiglasplatten Röhm u. Haas USA.	60°			21,4	24,9	
6					18,6	18,6		

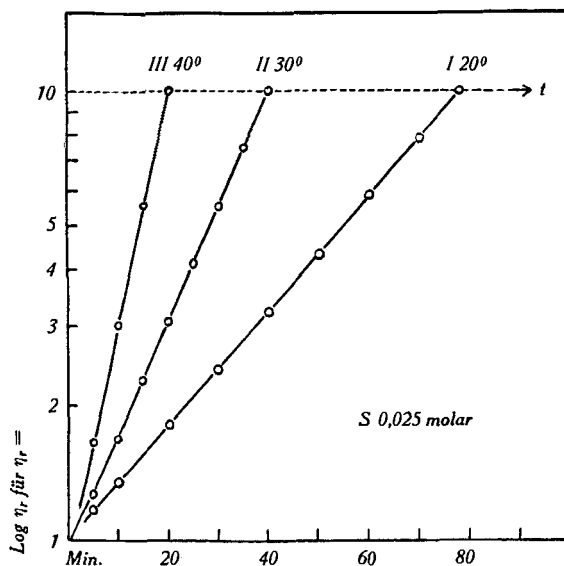


Fig. 2.

#### b) Polymerisationsgeschwindigkeit und Katalytkonzentration $v$ ( $c_K$ ).

Aus Fig. 3 entnehmen wir, dass die anfängliche ( $\sim 11\%$  für  $\eta_r = 10$ ) Geschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Katalytkonzentration zunimmt. Da das Kettenwachstum viel schneller als die Keimbildung erfolgt, messen wir durch die Viskositätszunahme die Geschwindigkeit des Primärvorganges. Die Katalytkonzentration wurde von der gesättigten Lösung bis zur berechneten minimalen Grenze im Bereich von 1:10, und die Geschwindigkeit dementsprechend um das 3,16-fache variiert. Die Härte dieser Polymerisate zeigt keinen Gang und ist identisch, woraus wir schliessen, dass immer derselbe Polymerisationsgrad resultiert. Würden sich 3mal soviel Keime entwickeln, so müsste durch die Konkurrenz um das Monomere entsprechend kürzere Ketten entstehen, wie von Schulz<sup>1)</sup> für Peroxyd- und Radikal-Katalyse durch Bestimmung der osmotischen Mole-

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, loc. cit.

kulargewichte gefunden und in der verallgemeinerten Form  $v(T, c_K) \cdot \bar{P} = \text{const.}$  ausgedrückt wurde. Wir finden aber die Härte als unabhängig von der Katalyt-Konzentration, so dass eine Kettenverknüpfung anzunehmen ist, welche trotz verschiedenen Katalyt-Konzentrationen zu ein und derselben Verteilungsfunktion führt.

Die prinzipiell etwas unsicheren Folgerungen aus der *Brinell*-Härte wurden bestätigt durch Bestimmung der Zunahme des Brechungsindex, welche für verschiedene Katalytmengen bei  $\eta_r = 10$  immer 0,0088 ergab und einer Polymerisation von 10,9% entspricht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Methylmethacrylester durch (Toluol-)Sulfinsäure kann somit durch die *Arrhenius*'sche Gleichung dargestellt werden.

$$k = 10^{5,9} \cdot e^{-\frac{12600}{RT}} \cdot \sqrt{c},$$

wobei  $c$  = Konzentration des Aktivators als Molbruch.

Sie zeigt, dass diese beschleunigte Polymerisation besonders durch Erhöhung der Aktionskonstante und die darin ausgedrückten Faktoren erfolgt.

Tabelle 3.

Katalyt	Konzentration		Molbruch	T	Brinell-Härte getempert bei		
					30° C	60° C	100° C
0	0,20 m	3,12%	1 : 50		8	18	25,2
I TS	0,10	1,56	1 : 100	30° C	9,2	20,4	25,8
II	0,04	0,624	1 : 250	„	8,0	18,3	25,2
III	0,02	0,312	1 : 500	„	8,0		25,2
IV	0,01	0,156	1 : 1000	„	nur dickflüssig werdend		
V	0,005	0,078	1 : 2000	„	dünnflüssig bleibend		
6 BP	0,02	0,484	1 : 500	60° C	—	22,4	29,8
7 BP	0,01	0,242	1 : 1000	60° C	dünnflüssig bleibend		

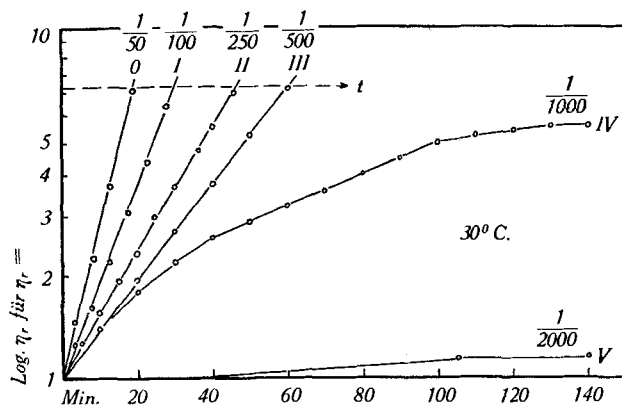


Fig. 3.

## Zur Kinetik der Polymerisation.

Synthetische Kettenpolymere erwiesen sich bei der fraktionierten Fällung und Bestimmung der Molekulargewichte als polymolekular, während natürliche Polymere wie Eiweiss und Cellulose ein ziemlich einheitliches Molekulargewicht aufweisen. Die Häufigkeit der kürzern Ketten überwiegt und nimmt mit wachsender Kettenlänge kontinuierlich ab, wodurch für die Massenverteilung ein Maximum bei einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{P}$  entsteht. Bei synthetischen Polymeren, deren Makromolekel im Monomeren löslich ist, konkurrieren die gestarteten Kettenkeime, und die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung langer Ketten nimmt durch die wachsende Viskosität und Verarmung an Monomeren ab. Mit steigender Temperatur wird die Viskosität kleiner, so dass wir unsere Polymerisationsproben durch Tempern nachhärten konnten. Der Anregungszustand bleibt also erhalten. Er wird durch Sauerstoff aufgehoben; Filme härten nicht an der Luft, aber unter Cellophan. Die Ausbildung eines einheitlichen Polymeren bei natürlichen Kondensaten wird durch globulären Bau und damit geringerer Viskositätszunahme oder durch eine im Monomeren unlösliche Makromolekel sowie durch sukzessive Keimbildung und ungestörtes Auswachsen begünstigt.

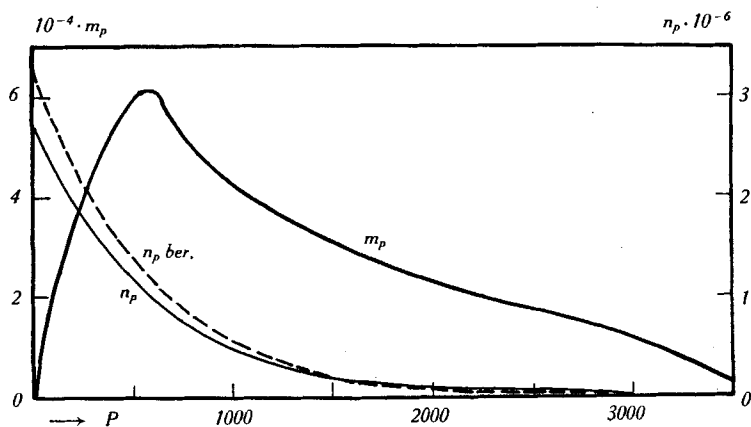


Fig. 4.

Fig. 4 gibt z. B. die Massenverteilungskurve  $m_p(P)$  und die numerische Verteilung  $n_p(P)$  nach Schulz<sup>1)</sup> für Polyisobutylen wieder, welche er durch folgenden Ansatz gut beschreiben konnte<sup>2)</sup>:

$$dn = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P \cdot dP \quad \alpha = 1 - \frac{W(\text{Wachstum})}{W(\text{Abbruch})}$$

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, loc. cit.

<sup>2)</sup> H. Mark, High Polymers, New York 1941.

Durch Integration erhält man daraus die Zahl der Ketten pro Mol,

$$\int_{P=0}^{P=\infty} \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P \cdot dP = -\ln \alpha \quad (= 1/\bar{P})$$

für  $\alpha = 0,998$  in diesem Falle  $1/_{500}$ .

Wenn wir also auf 500 Molekeln Monomeres 1 Molekel Peroxyd oder Sulfinsäure als Katalyt zufügen, erwarten wir, dass alle Ketten noch gezündet werden. Die experimentelle Prüfung ergab, dass bei geringeren Konzentrationen als  $1/_{500}$  die Polymerisation erlahmt und keine Aushärtung mehr möglich ist.

Die unbekannte Verteilungsfunktion für unseren Methylmethacrylat-Polymer dürfte also ähnlich aussehen wie Fig. 4.

Wir finden, dass jede Kette eine Molekel des Katalysators braucht; der Katalyt wird nicht regeneriert, und es liegt somit keine echte Katalyse vor.

Technologisch erlaubt die Erzeugung von farblosem Plexiglas und anderer Vinylpolymerer bei Raumtemperatur aus der monomeren Flüssigkeit oder einem Monomer-Polymer-Teig mannigfache neue Anwendungen.

#### Zusammenfassung.

Durch die Auffindung der Fähigkeit der Sulfinsäuren zur Anregung der Polymerisation der Äthene bei erniedrigten Temperaturen lässt sich insbesondere die Blockpolymerisation zu Plexiglas bei Raumtemperatur gut durchführen.

Wir finden, dass Sulfinsäuren und Benzoylperoxyd nicht als echte Katalysatoren, sondern als Aktivatoren zu bezeichnen sind.

Die Zündung der Polymerisation durch Sulfinsäuren wird durch den Stabilisator Hydrochinon nicht inhibiert und startet unverzüglich.

*Gebrüder de Trey AG., Nürnbergstrasse 19, Zürich 10.*

#### 218. Synthese des 2-Desoxy-D-fucose-3-methyläthers und seine Identifizierung mit D-Diginose.

Desoxyzucker, 17. Mitteilung<sup>1)</sup>)

von Ch. Tamm und T. Reichstein.

(28. VIII. 48.)

Durch Hydrolyse natürlicher stereoider Glykoside sind bisher vier isomere monomethylierte Desoxyzucker der Formel  $C_7H_{14}O_4$  isoliert worden. Es sind dies Cymarose, Sarmenose, Oleandrose und Diginose. Die Struktur und Konfiguration der Cymarose (I) ist durch

<sup>1)</sup> 16. Mitt. *M. Gut, D. A. Prins*, *Helv.* **30**, 1223 (1947).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. *Ch. Tamm*, die demnächst erscheint.