

Zusammenfassung.

Die von *Baechler* aus *Crataegus oxyacantha L.* gewonnene „Crataegussäure“ ist ein Gemisch. Die Hauptmenge dieses Gemisches wurde als Ursolsäure, eine pentacyclische ungesättigte Monooxytriterpensäure der α -Amyrin-Gruppe identifiziert. Auf Grund dieses Befundes schlagen wir vor, die Bezeichnungen „Crataegussäure“ und „Crataeguslacton“, $C_{32}H_{52}O_4$, aus der Literatur zu streichen.

Forschungslaboratorium der *Hausmann AG.*, St. Gallen.

224. Ausnützung der Quellungsenergie zur Beschleunigung der durch Sulfinsäure angeregten Polymerisation von Methacrylester bei Raumtemperatur

von Oskar Hagger.

(2. V. 51.)

In der Praxis des Zahntechnikers wird zur Herstellung von Prothesen flüssiger Methacrylester mit Peroxyd-haltigem Plexiglas-Pulver zu einem Teig gemischt und in Gipsformen durch Erwärmen in kochendem Wasser zur Polymerisation gebracht. Es war naheliegend, dieses Verfahren auch zur Herstellung von Kunstharzfüllungen für Zahnkavitäten auszunützen, unter Verwendung von „Katalysatoren“, welche die Polymerisation schon bei Raumtemperatur bewirken¹⁾.

Die Beschleunigung der durch Sulfinsäure angeregten Polymerisation des Methacrylesters durch Zusatz eines im Monomeren quellbaren Polymeren unter Ausnutzung der frei werdenden Adsorptionswärme, ermöglicht nun die Aushärtung einer spachtelbaren Masse zu polierharten und sich nachträglich nicht verfärbenden Zahnersatzteilen im Mund des Patienten in wenigen Minuten²⁾.

Die Beschleunigung durch Ausnützung der Adsorptionswärme ist auch in der durch Peroxyd und tertiäre Amine³⁾ angeregten Polymerisation verwendbar, die uns indessen im Dentalgebiet infolge befürchteter Pulpareizung und Verfärbung weniger nahe steht.

Sie erklärt die Tendenz, in diesem speziellen Anwendungsgebiet, immer feinere Plexigaspulver zu verwenden, die in der Herstellung und Anwendung ihre Vor- und Nachteile haben.

¹⁾ Die Anwendung von Monomer-Polymer-Mischungen ist überraschenderweise schon andererseits patentiert⁴⁾, und wurde uns nur auf Grund des technischen Fortschrittes erlaubt, der in der Ausnutzung der Adsorptionsenergie in der Polymerisation bei Raumtemperatur liegt²⁾.

²⁾ *Hagger & Castan*, c/o *De Trey AG.*, Schweiz. Patent Prior Nr. 255978 (1947) und ausländische Patente mit Unteranspruch zur Verwendung von Monomer-Polymer-Mischungen.

³⁾ *Degussa*, Franz. Patent 876279 (1941).

⁴⁾ *Kulzer GmbH.*, Schweiz. Patent 208847 (1936); *Kulzer GmbH.*, DRP. 737058 (1936); *Vernon*, USP. 2234993 (1937); *Miles*, USP. 2116318 (1938).

Überraschenderweise wurde diese vielleicht etwas ungewöhnliche Beschleunigung durch Ausnützung der bei der Quellung freiwerdenden Energie und ihre erweiterte Anwendung auf heterogene, z. T. vorteilhaftere Mischungen bisher nicht erkannt.

Die Vermischung gleicher Teile von Polymerem und Monomerem gibt allerdings nur eine geringe Wärmetönung, die das System blos um $1-3^{\circ}$ erwärmt und auf den ersten Blick ganz uninteressant erscheint. Nach früheren Veröffentlichungen¹⁾ bewirkt ja erst eine Temperatursteigerung von 10° Verdoppelung der Polymerisationsgeschwindigkeit. In den nachfolgenden Überlegungen fanden wir eine Ermutigung, nach einem nutzbaren Effekt zu suchen:

Es muss im Mittel nur 1 monomere Moleköl pro 500 durch die Quellungsenergie eine zusätzliche Anregung erfahren, um die Polymerisation einer im Mittel 500gliedrigen Polymerkette auszulösen. In der momentanen, geringen, integralen Temperatursteigerung, die beim Mischen auftritt, messen wir nur den verebbten Temperaturschock, der in der Phasengrenzfläche sehr beträchtlich sein dürfte und dieser aktivierte Moleköl zur Verfügung steht. Eine Temperaturerhöhung in der Phasengrenze von 30° , also von 20° auf 50° , lässt schon eine Beschleunigung auf $2^3 = 8$ fache Polymerisationsgeschwindigkeit voraussehen. Damit wird die phänomenale Beschleunigung durch Zumischen quellbarer Polymerpulver zu der mit Sulfinsäure aktivierte Methacrylester-Lösung in unserer Versuchsreihe verständlich.

Die einwandfreie Messung von Quellungsenergien, insbesonders beim Mischen gleicher Mengen von Polymerem und Monomerem, wäre sehr zeitraubend und schwierig. Dadurch, dass die Quellung durch Koppelung mit der Polymerisation zu einem explosiv verlaufenden Vorgang vereinigt wird, ermöglicht es die Methode, die Quellungs- oder Adsorptionsenergie mit trivialen Mitteln sichtbar und messbar zu machen. Diese Methode dient uns seither auch für rasche Orientierungen über Oberfläche und Quellbarkeit von Pulvern und erwies sich oft aufschlussreicher als die Siebanalyse oder die Bestimmung des Molekulargewichts und des Veresterungsgrades. Es ist erstaunlich, wie feine Einzelheiten in der Korngrösse oder in der Quellbarkeit in diesen groben Faustversuchen abgebildet werden.

Es wäre interessant, zu wissen, wie weit der Entropie-oder nur der Enthalpie-Anteil der Quellungsenergie diese Beschleunigung bestimmt. Wir haben bisher nur bei positiver Mischungswärme eine derartige Beschleunigung festgestellt²⁾.

Eine Beschleunigung durch Adsorption an anorganischen Grenzflächen wurde beim Zumischen von Glaspulver, Asbestfasern, Alu-

¹⁾ O. Hagger, Helv. **31**, 1628 (1948).

²⁾ Vgl. Hagger & van der Wyk, Helv. **23**, 484 (1940.).

miniumoxyd, wenngleich mit geringer ausgeprägtem Effekt, festgestellt. Damit ist eine Erweiterung und Verallgemeinerung ersichtlich, die auch in der Emulsionspolymerisation in der Phasengrenze zwischen Flüssigkeiten in Erwägung zu ziehen wäre.

Von einer Adsorptionskatalyse unterscheidet sich die Beschleunigung durch Quellungs- oder Adsorptionswärme dadurch, dass hier die Oberfläche nur einmalig zur Verfügung steht und nicht regeneriert wird. Die Anregung der Vinylmonomeren durch Sulfinsäure wurde früher gleicherweise nicht als echte Katalyse bezeichnet¹⁾, weil für jede Polymerisationskette eine Molekel Sulfinsäure verbraucht wird.

Die Vermischung von Polymerem und Monomerem ohne Sulfinsäure führt noch nicht zu einer Polymerisation. Die Energie, die dabei aus *van der Waals*'schen Bindungen frei gemacht werden kann, ist wesentlich geringer als diejenige, die bei der Anlagerung von Sulfit, Peroxyd oder Radikalen an die Doppelbindung der Vinylmonomeren auftritt.

Eine Umkehr der Reihenfolge der Vermischung (Zusatz von Sulfinsäure zu der schon gequollenen Monomer-Polymer-Mischung) erzeugt keine Beschleunigung, weil die Quellwärme ungenutzt verstrahlt.

Die erhöhte Beschleunigung beim Umrühren wird mit der momentanen, schockartigen Quellung erklärt.

Experimenteller Teil.

Die Versuchsreihe in Tabelle 1 und ihre graphische Darstellung in den Figuren 1 und 2, basiert auf dem nachfolgenden Experiment:

Polymerpulver wird zu der mit Sulfinsäure gesättigten (2-proz.) Monomer-Lösung zugemischt; in die Mischung wird ein Thermometer gesteckt, das zweckmäßig mit einer Zinn- oder Aluminium-Folie umwickelt wird, so dass es nach dem Versuch unbeschädigt herausgezogen werden kann. Die am Thermometer abgelesene Temperatur ist als Ordinate gegen die Zeit vom Mischungsbeginn an als Abszisse aufgetragen. Die Verschiebung des Maximums und dessen effektive Höhe machen den Einfluss der Quellungsenergie evident. Durch Abstrahlungsverluste wird der Effekt nur deutlicher, weshalb grösste Sorgfalt unzweckmäßig wäre.

In „homogenen“ Mischungen (Monomeres und Polymeres mit gleicher Summenformel, Fig. 1) ist der Einfluss der Oberfläche des Polymeren ersichtlich. Plexiglas-Pulver, wie es für Dentalprothesen verwendet wird, ist noch zu grob und bewirkt keine beschleunigte Härtung (1)²⁾, im Vergleich mit der entsprechend verdünnten, durch Sulfinsäure angeregten Monomer-Lösung (0). Mit steigender Feinheit, bzw. Oberfläche des Pulvers, sei es durch Brechen der Kugel-Polymeren, Aussieben, oder Verwendung amorpher Emulsions-Polymerisate, wurde eine Beschleunigung bis auf das 8fache erreicht (3). Dies dürfte die hier im homogenen System praktisch erreichbare Grenze sein, weil sonst der Filterwiderstand beim Auswaschen der Emulsion und die Oberflächenaktivität mit nachteiliger Adsorption von Dämpfen und Gasen, die zur Vergiftung des Katalysators und Bildung von feinen Gasblasen im Polymerisationsprodukt Anlass geben, störend werden.

¹⁾ O. Hagger, Helv. **31**, 1628 (1948).

²⁾ Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf die Kurven der Figuren 1 und 2 und die entsprechenden Versuchsnummern der Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nr.	Monomeres	Polymeres	Handelsname	Kennzeichnungen
1	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PM	Stellon C	100 mesh/inch Perl-Polymer
2	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PM	Lonza PPMME	200 mesh/inch Perl-Polymer
3	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PM	ADCO Superfein	300 mesh/inch Emulsions-Polymer
4	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PM	ADCO Resiton	200 mesh/inch Perl-Polymer
5	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PM	CAULK Nuweld	200 mesh/inch Perl gebrochen
6	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g EZ	Äthylcellulose Nr. 200;	hochviskos, quellbar
7	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g EZ	Äthylcellulose Nr. 50;	niederviskos, löslich in M ₀
8	3 cm ³ M ₀ TS _s	1 g MZ	Methylcellulose;	schnell, begrenzt quellend in M ₀
9	3 cm ³ M ₀ TS _s	1 g AZ	Acetylcellulose;	langsam, begrenzt quellend in M ₀
10	3 cm ³ EEM.TS _s	2 g PM	ADCO Superfein;	langsam, begrenzt quellend in M ₀
11	3 cm ³ M ₀ TS _s	2 g PMC	PM vernetzt durch Kopolymerisation;	nicht quellend
12	3 cm ³ M ₀ TS _s	1 g PC	Polyvinylchlorid;	nicht quellend, unlöslich.
0	3 cm ³ M ₀ TS _s + 2 cm ³ M ₀ (Monomer-Vergleichslösung)			

Abkürzungen:

M₀ = Methyl-methacrylester.TS_s = Mit Toluolsulfinsäure gesättigt (2%).

EEM = Äthoxy-äthyl-methacrylester ICI.

PM = Poly-methacrylsäure-methylester, Plexiglas, Perspex, Diakon.

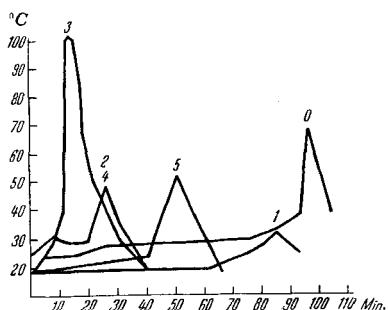


Fig. 1.
Homogene Mischungen,
Einfluss der Oberfläche.

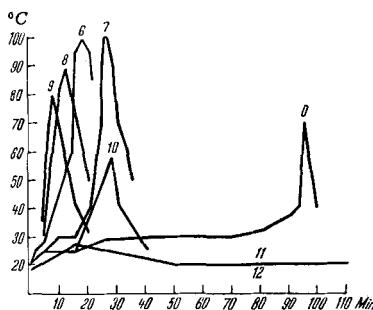


Fig. 2.
Heterogene Mischungen.

In „heterogenen“ Mischungen (Monomeres und Polymeres von verschiedener Summenformel; Figur 2) bewirken die im Vergleich mit Plexiglas schneller quellenden und leicht löslichen Äthyl-, (6,7) Benzyl-, Nitrocelluloseester erwartungsgemäß schon in handelsüblicher grobkörniger Form eine ähnliche Beschleunigung wie superfeines Polymethacrylat (3). Polymere die nur begrenzt quellbar sind, wie Methyl- (8), und Acetylcellulose (9) in Methyl-methacrylester, sind auffallenderweise durch besonders starke Beschleunigungseffekte ausgezeichnet. Dies wird insoweit plausibel, als hier die positive Quellungswärme nicht durch negative Lösungswärme teilweise kompensiert sein dürfte.

Variationen im Molekulargewicht oder Veresterungsgrad kommen ebenfalls in veränderter Quellungs-Beschleunigung zum Ausdruck, wofür die Äthylcellulosen (6, 7) ein Beispiel bieten.

Verminderung der Quellung, sei es durch Kombination mit nicht quellenden Komponenten (12) oder Vernetzung durch Kopolymerisation (11), reduziert die Beschleunigung.

Zusammenfassung.

Es wird eine Ausnützung der Quellung als Energie-liefernder Vorgang zur Beschleunigung der durch Sulfinsäure angeregten Polymerisation von Methacrylester bei Raumtemperatur beschrieben und experimentell belegt. Dieses Verfahren bringt für technische Anwendungen, insbesonders im Dentalgebiet für kaltpolymerisierende Zahnfüllungen und Prothesen, einen technischen Fortschritt und gibt zu einigen erklärenden Bemerkungen über diese Aktivierung an Grenzflächen Anlass.

*The Amalgamated Dental Comp. Ltd., London;
Gebrüder De Trey AG., Zürich.*

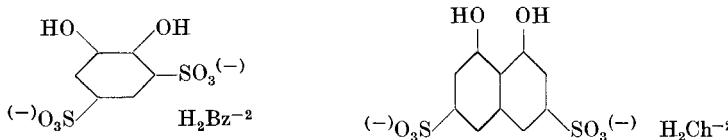
225. Metallindikatoren IV.

Die Aciditätskonstanten und die Eisenkomplexe
der Chromotropsäure

von Jürg Heller und G. Schwarzenbach.

(7. VIII. 51.)

Die im Artikel Metallindikatoren III¹⁾ beschriebene Brenzcatechin-disulfosäure (Tiron, Zeichen: H_4Bz) liefert mit Metallionen fünfgliedrige Chelatringe. Demgegenüber müssen sich bei der Chromotropsäure (Zeichen: H_4Ch) Chelat-6-Ringe bilden, wenn ihre zwei phenolischen Sauerstoffatome sich an ein Kation koordinieren. Ein Vergleich dieser beiden Diphenole ist daher theoretisch recht interessant im Zusammenhang mit dem Einfluss der Ringgrösse auf die Stabilität von Chelatkomplexen²⁾.



Dass die Verhältnisse bei der Chromotropsäure wesentlich anders liegen als beim Tiron¹⁾, lehrten schon einige Vorversuche. In saurer Lösung entsteht mit Ferrisalzen ein Gelbgrün. Die Färbung ist aber sehr unbeständig und bleicht rasch irreversibel aus. Fügt man gleichzeitig Acetat hinzu, so bleibt die Färbung bestehen. Eine Job-Kurve,

¹⁾ G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. **34**, 528 (1951).

²⁾ Wir sind durch Herrn Dr. Hch. Zollinger, Basel, zu diesen Untersuchungen angeregt worden (vgl. Helv. **34**, 591 (1951)), dem wir auch die reine Chromotropsäure ver danken, die hier Verwendung fand.