

Molekulargewichtsbestimmungen an Polyacrolein-Thiophenolmercaptalen

Polymere Acroleine, 13. Mitteilung¹⁾

Von ROLF C. SCHULZ, ERWIN MÜLLER²⁾ und WERNER KERN

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Herstellung einiger Polyacrolein-Mercaptale beschrieben. Die Thiophenolmercaptale lassen sich in Fraktionen zerlegen. Die Fraktionierung erfolgt nach dem Molekulargewicht und nicht nach dem Umsetzungsgrad. Osmotische Messungen ergeben in verschiedenen Lösungsmitteln übereinstimmende Polymerisationsgrade. Es wird eine Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung angegeben, und für 2 verschiedene Polyacrolein-Thiophenolmercaptale werden die Massenverteilungsfunktionen bestimmt.

SUMMARY:

The preparation of some polyacrolein mercaptals is described. It is possible to fractionate the thiophenolmercaptals. The fractionation goes according to the molecular weight and not according to the degree of conversion. The measurement of osmotic pressure shows the same degree of polymerisation in different solvents. A relationship between the viscosity and molecular weight is suggested and distribution functions of molecular weights for two different polyacrolein thiophenolmercaptals has been determined.

I. Einleitung

Um an unlöslichen Polyacroleinen Molekulargewichtsbestimmungen ausführen zu können, ist es, ähnlich wie bei der Cellulose, erforderlich, lösliche polymere Derivate herzustellen. In einer früheren Untersuchung wurden zu diesem Zweck die Acetale des spontan polymerisierten Acroleins verwendet³⁾. Wie sich aber herausstellte, können diese Derivate unter Abspaltung des Alkohols leicht wieder unlöslich werden. Da sich die Mercaptale des Polyacroleins als bedeutend beständiger erwiesen, schienen diese für weitere Untersuchungen besser geeignet. Im folgenden soll über die Herstellung verschiedener Polyacrolein-Mercaptale berichtet werden, sowie über Fraktionierungen und osmotische Messungen an Thiophenolmercaptalen eines Spontan- und eines Redox-Polymerisates.

¹⁾ 12. Mitt.: R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **29** (1959) 190.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von E. MÜLLER, Mainz 1958 (D 77). Jetzige Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

³⁾ R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN, Makromolekulare Chem. **21** (1956) 227.

II. *Polyacrolein-Mercaptale*

Schüttelt man Disacryl oder ein Redox-Polymerisat mit etwa der 20fachen Menge Thioglykolsäure 12–48 Stunden bei Zimmertemperatur, so entsteht ein klare Lösung, aus der beim Eingießen in Wasser das Polymere ausgefällt werden kann. Es ist im Gegensatz zum Ausgangsprodukt löslich in Dimethylformamid, wasserhaltigem Dioxan oder Tetrahydrofuran, in verdünntem Ammoniak und $n/_{10}$ Natronlauge. Nach dem Umfällen enthält das Polymere (je nach der Herstellung des verwendeten Polyacroleins) rund 11 % Schwefel. Die Löslichkeitseigenschaften sowie die Analyse lassen darauf schließen, daß ein Polyacrolein-Thioglykolsäuremercaptopol vorliegt. Für Fraktionierungen war dieses Derivat aber ungeeignet, auch nachdem die Carboxylgruppen mit Diazomethan verestert wurden. Auch das Polyacrolein-*n*-Butylmercaptopol schied für die geplanten Untersuchungen aus, obwohl es in Benzol und Pyridin löslich war. Die günstigsten Eigenschaften zeigte das Thiophenolmercaptopol.

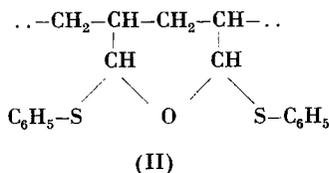
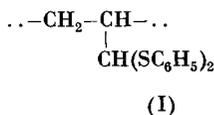
Disacryl und die Redox-Polymerisate lösen sich bei 80–100 °C innerhalb von 5 Minuten in Thiophenol. Als Katalysator der Umsetzung dient *p*-Toluolsulfosäure. Das Reaktionsprodukt ist löslich in Benzol, Nitrobenzol, Dioxan, Pyridin, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran. Durch 4maliges Umfällen lassen sich alle Verunreinigungen abtrennen. Der Schwefelgehalt liegt dann je nach den Herstellungsbedingungen zwischen 17 und 20 % (S berechnet für $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$: 24,8 %). Das entspricht einem Umsetzungsgrad von 32–47 Mol%. Die eingesetzten Polyacroleine enthielten 65–75 Mol% durch Oximierung bestimmte Aldehydgruppen⁴⁾. In den Mercaptalen waren aber mit chemischen Methoden keine Aldehydgruppen mehr nachweisbar. Um Aussagen über die Struktur machen zu können, wurden UV- und UR-Spektren aufgenommen. Das UV-Spektrum zeigt keine charakteristischen Banden; es sind auch keine Anzeichen für das Vorliegen freier Carbonylgruppen vorhanden. Im UR-Spektrum fehlt die beim Polyacrolein scharf ausgeprägte OH-Bande bei $2,88 \mu^5$). Dagegen treten alle CH-Schwingungen des Benzolringes auf. Die schwache aber deutliche Carbonylbande des Polyacroleins⁵⁾ ist im polymeren Mercaptopol nicht mehr vorhanden. An Stelle des breiten Absorptionsgebietes zwischen 8 und 11μ tritt jetzt eine scharfe Bande bei $9,8 \mu$ auf, ähnlich derjenigen im Polyoxymethylen und Polyacetaldehyd⁵⁾. Unter Berücksichtigung der für das Polyacrolein diskutierten Strukturformel⁶⁾ lassen sich die Befunde über den Um-

⁴⁾ R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **20** (1956) 161.

⁵⁾ R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **48** (1958) 257.

⁶⁾ R. C. SCHULZ und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **18/19** (1956) 4.

setzungsgrad und die Spektren deuten, wenn man annimmt, daß neben normalen Mercaptalgruppen (I) auch die Struktur (II) vorkommt.



Struktur (II) erklärt die Absorption bei $9,8 \mu$ sowie den analytisch ermittelten Schwefelgehalt, wonach im Mittel auf jede Carbonylgruppe nur ein Molekül Thiophenol entfällt, ohne daß freie Aldehydgruppen übrig bleiben. Eine entsprechende Struktur wurde auch schon für die Polyacrolein-Acetale diskutiert³⁾.

III. Fraktionierung von Polyacrolein-Thiophenolmercaptalen

Alle Fraktionen wurden nach der Methode der Fällungsfractionierung gewonnen. Nach entsprechenden Vorversuchen wurde die Fraktionierung durch Zusatz von Methanol zu einer 0,2%igen benzolischen Lösung des Polymeren vorgenommen. Die Viskositätsmessungen wurden in Pyridin ausgeführt, da sich in diesem Lösungsmittel die höchsten η_{sp}/c -Werte ergaben (siehe Tab. 1).

Tab. 1. η_{sp}/c -Werte eines Polyacrolein-Thiophenolmercaptals in verschiedenen Lösungsmitteln

Einwaage: 8,00 g/l B 358/T 194	
Lösungsmittel	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ (l/g)
Pyridin	1,33
Dioxan	1,21
Benzol	1,06
Dimethylformamid	1,00

Soweit die Werte für die spezifische Viskosität zwischen 0,1 und 0,3 lagen, war die Gleichung nach SCHULZ und BLASCHKE⁷⁾

$$Z\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + k_\eta \eta_{sp}} \quad (1)$$

mit $k_\eta = 0,28$ anwendbar. Ferner wurde von jeder Fraktion der Schwefelgehalt bestimmt.

⁷⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. 158 (1941) 130.

Beispiele für die Fraktionierung von Thiophenolmercaptalen zweier verschiedener Redox-Polymerisate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Schwefelgehalte und Viskositätszahlen von Fraktionen verschiedener Polyacrolein-Thiophenolmercaptale

Substanz- Bezeichnung	Fraktion	S-Gehalt in %	Umsatz in Mol%	$Z_{\eta} \cdot 10^2$ (l/g) in Pyridin
B 355/T 187*)	I	17,0	32	
	II	17,6	34	1,92
	III	17,3	33	1,26
	IV	17,7	35	0,87
	V	17,2	33	0,70
	VI	18,2	37	0,61
	VII	17,4	34	0,58
B 303/T 74**)	II	17,4	34	1,26
	III	17,0	32	1,00
	IV	16,0	29	0,84
	V	17,2	33	0,65
	VI	17,3	33	0,55

*) Das unfraktionierte Produkt enthält 17,8% S; $Z_{\eta} = 1,16 \cdot 10^{-2}$.

***) Das unfraktionierte Produkt enthält 17,4% S; $Z_{\eta} = 1,02 \cdot 10^{-2}$.

Die Z_{η} -Werte fallen mit steigender Fraktionsnummer stetig ab. Dagegen ist der mittlere Umsetzungsgrad (berechnet aus dem Schwefelgehalt) bei allen Fraktionen innerhalb der Analysengenauigkeit der gleiche. Hieraus ist zu schließen, daß die Fraktionierung in der erwünschten Weise nach dem Molgewicht und nicht nach dem Umsetzungsgrad erfolgte.

Wie schon früher betont⁸⁾, kommt bei Umsetzungen an Polymeren zu der Uneinheitlichkeit bezüglich des Polymerisationsgrades noch eine weitere Uneinheitlichkeit bezüglich des Umsetzungsgrades hinzu. FUCHS⁹⁾ wies ausdrücklich auf die Probleme hin, die bei der Fraktionierung chemisch uneinheitlicher Polymerer auftreten. Es sei deshalb vermerkt, daß im vorliegenden Fall die einzelnen Fraktionen natürlich nicht chemisch einheitlicher sind als das Ausgangsprodukt (was auch nicht beabsichtigt war). Der Schwefelgehalt ergibt den mittleren Umsetzungsgrad aller Makromoleküle; dieser ist in allen Fraktionen der gleiche und stimmt auch praktisch überein mit dem der Ausgangspro-

⁸⁾ W. KERN und R. C. SCHULZ, *Angew. Chem.* **69** (1957) 154.

⁹⁾ O. FUCHS, *Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe, Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft* **18** (1958) 75.

dukte. Insofern halten wir den Schluß für gerechtfertigt, daß sich die gewonnenen Fraktionen nur im mittleren Polymerisationsgrad unterscheiden.

Von den Fraktionen, die zu osmotischen Messungen verwandt werden sollten, wurden jeweils 3 Unterfraktionen hergestellt, von denen nur die mittlere eingesetzt wurde.

IV. Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden in Dioxan, Tetrahydrofuran und Chloroform ausgeführt (Angaben über die Meßmethode siehe im experimentellen Teil). In der Tab. 3 sind die Meßergebnisse für jeweils 3 Fraktionen von Thiophenolmercaptalen eines Acrolein-Spontanpolymerisates (E 12) und eines Acrolein-Redox-Polymerisates (B 358) zusammengestellt. Die für jede Fraktion ermittelten Molgewichte stimmen innerhalb der Fehlergrenze in allen 3 Lösungsmitteln überein. Es dürfte damit sichergestellt sein, daß die gelösten Teilchen mit den Makromolekülen identisch sind und keine Assoziate vorliegen¹⁰⁾.

Tab. 3. Osmotische Molgewichtsbestimmungen an 3 Fraktionen von Polyacrolein-Thiophenolmercaptalen in verschiedenen Lösungsmitteln

$$\left(\frac{\pi}{c} \text{ gemessen in } \frac{1 \cdot \text{Atm}}{\text{g}} \right)$$

Fraktion	E 12/T 198/IIb			E 12/T 198/IIIb			E 12/T 198/IVb		
	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*
Dioxan	1,09	225000	1750	2,72	90000	700	4,71	52000	400
Tetrahydrofuran	1,20	205000	1600	2,73	90000	700	4,71	52000	400
Chloroform	1,20	205000	1600	2,89	85000	660	4,87	50000	390

Fraktion	B 358/T 194/IIb			B 358/T 194/IIIb			B 358/T 194/IVb		
	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*	$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} \cdot 10^4$	\bar{M}_n	\bar{P}_n^*
Dioxan	2,03	121000	990	3,59	68000	560	5,31	46000	380
Tetrahydrofuran	2,08	118000	970	3,58	68000	560	5,20	47000	390
Chloroform	2,09	117000	960	4,79	51000	420			

*) berechnet unter Berücksichtigung des Mercaptalisierunggrades

¹⁰⁾ G. V. SCHULZ in: H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren, Bd. II, S. 399, Springer, Berlin 1953.

Trägt man $\frac{\pi}{c}$ gegen c auf, so ergeben sich Geraden, deren Neigung für jede Fraktion in allen 3 Lösungsmitteln annähernd die gleiche ist. In einer früheren Untersuchung¹¹⁾, bei der Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde, ergaben sich Geraden mit der Steigung null.

Da die Makromoleküle der Thiophenolmercaptale nicht aus einheitlichen Grundbausteinen aufgebaut sind, wurde aus dem Umsetzungsgrad, der sich aus dem Schwefelgehalt ergibt, ein mittleres Grundmolegewicht berechnet³⁾. Es beträgt z. B. bei einem Umsetzungsgrad von 36 Mol % 128,8. Die in den Tabellen angegebenen Polymerisationsgrade wurden aus den Molgewichten unter Berücksichtigung der jeweiligen Umsetzungsgrade berechnet. Die zugrundeliegenden Polyacroleine müssen also Fraktionen mit mindestens diesen Polymerisationsgraden enthalten haben.

Für 8 Fraktionen verschieden hergestellter Polyacrolein-Thiophenolmercaptale mit Schwefelgehalten zwischen 17,6–17,9 % wurden die Viskositätszahlen als Funktion des Polymerisationsgrades in doppelt-logarithmischem Maßstab in Abb. 1 dargestellt. Die erhaltene Gerade läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$Z_{\eta} = 2,05 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{P}_n^{0,70} \quad (2)$$

(Z_{η} gemessen in Pyridin; \bar{P}_n osmotisch gemessen in Tetrahydrofuran)

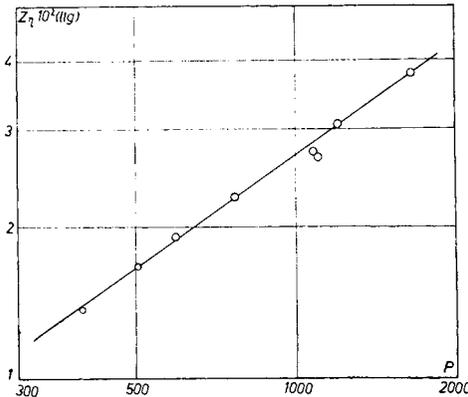


Abb. 1. Viskositätszahl als Funktion des Polymerisationsgrades für fraktionierte Polyacrolein-Thiophenolmercaptale

¹¹⁾ E. MÜLLER, Diplomarbeit, siehe auch R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **47** (1957) 309 Tafel 8.

V. Massenverteilungsfunktion verschiedener Polyacrolein-Thiophenolmercaptale

Nach Kenntnis der Viskositäts-Molgewichts-Beziehung war es möglich, durch Fraktionierung und Viskositätsmessung die Massenverteilungsfunktion der Polyacrolein-Thiophenolmercaptale zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden ein Spontan-Polymerisat (E 12) und ein Redox-Polymerisat (B 358) in die Thiophenolmercaptale überführt und diese in 13 bzw. 11 Fraktionen zerlegt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Die graphische Darstellung der differentiellen Massenverteilungsfunktionen zeigt Abb. 2.

Tab. 4. Fraktionierung von Polyacrolein-Thiophenolmercaptalen

E 12/T 198 mit 17,9% Schwefel und $Z_n = 2,01 \cdot 10^{-2}$ (l/g)

B 358/T 194 mit 1,6% Schwefel und $Z_n = 1,29 \cdot 10^{-2}$ (l/g)

Substanz- Bezeichnung	Fraktion	Gew.-%	$Z_n \cdot 10^2$ (l/g) in Pyridin	\bar{P}_n^*	$I(P) \cdot 10^2$	$H(P) \cdot 10^3$
E 12/T 198	I	6,07	8,16	5120	97,0	
	II	10,8	3,73	1680	88,6	0,14
	III	4,10	3,11	1290	81,1	0,20
	IV	11,1	2,57	980	73,5	0,38
	V	9,27	2,18	780	63,4	0,57
	VI	9,72	1,89	630	53,9	0,78
	VII	13,0	1,63	510	42,5	1,05
	VIII	8,95	1,43	430	31,5	1,28
	IX	5,47	1,30	370	24,3	1,40
	X	4,71	1,19	330	19,2	1,45
	XI	8,20	1,08	290	12,8	1,39
	XII	5,17	0,96	240	6,07	1,24
	XIII	3,49	0,88	210	1,75	1,06
B 358/T 194	I	4,65	6,29	3530	97,6	
	II	13,2	2,46	920	88,7	0,21
	III	11,0	1,62	510	76,6	0,54
	IV	13,9	1,32	380	64,2	0,82
	V	14,3	0,99	250	50,1	2,28
	VI	11,3	0,89	220	37,3	4,28
	VII	7,25	0,81	190	28,0	5,29
	VIII	9,67	0,77	180	19,5	4,82
	IX	5,02	0,74	170	12,2	4,10
	X	3,90	0,69	150	7,71	2,11
	XI	5,76	0,67	140	2,88	1,62

*) berechnet nach Gl. (2).

Das Thiophenolmercaptopal des Spontan-Polymerisates ergibt eine sehr breite Verteilungsfunktion mit einem Maximum bei $\bar{P} = 330$. Das Thiophenolmercaptopal des Redox-Polymerisates weist ein scharfes Maximum

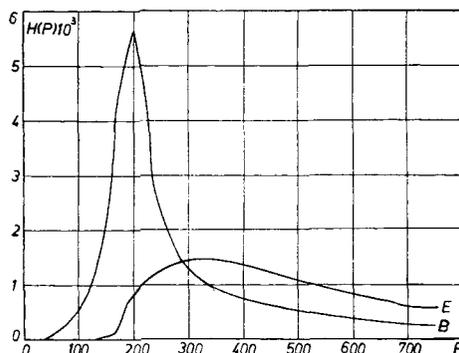


Abb. 2. Differentielle Massenverteilungsfunktionen der Polyacrolein-Thiophenolmercaptale E 12/T 198 (E) und B 358/T 194 (B)

bei $\bar{P} = 220$ auf. Da die beiden Polyacroleine unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen mercaptalisiert und fraktioniert wurden, ist anzunehmen, daß die Unterschiede der Massenverteilungsfunktionen auf die verschiedenen Polymerisationsbedingungen des Acroleins zurückzuführen sind. E 12 wurde durch Polymerisation ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator im Verlaufe von 2 Monaten erhalten. B 358 entstand durch Redox-Polymerisation im wäßrigen Medium innerhalb weniger Minuten.

Mit Hilfe der integralen Massenverteilungsfunktion ist es auch möglich, die Mittelwerte des Polymerisationsgrades (\bar{P}_w und \bar{P}_n) für die unfraktionierten Polymeren, sowie die Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} - 1$$

zu berechnen¹²⁾. Es ergibt sich für:

$$\text{E 12/T 198 } \bar{P}_w = 1007; \bar{P}_n = 516; U = 0,94$$

$$\text{B 358/T 194 } \bar{P}_w = 487; \bar{P}_n = 269; U = 0,81$$

Vorausgesetzt, daß bei der Mercaptalisierung kein Abbau eintritt, gelten diese Werte auch für die eingesetzten Polyacroleine, die sich wegen der Unlöslichkeit nicht fraktionieren lassen.

¹²⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **60** (1956) 205.

Durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen können mit Hilfe geeigneter Redox-Systeme aber auch Polymere mit bedeutend höheren Polymerisationsgraden erhalten werden, wie sich durch Vergleich der in Schwefligsäure-Lösung gemessenen η_{sp}/c -Werte ergibt.

Obwohl die geschilderten Untersuchungen nur an einigen ausgewählten Polyacrolein-Derivaten ausgeführt wurden, dürfte doch damit der eindeutige Beweis dafür erbracht sein, daß es sich bei den Spontan- und Redox-Polymerisaten um echte makromolekulare Stoffe im Sinne STAUDINGERS handelt. Es ist nicht sicher und bleibt noch zu prüfen, ob diese Aussage auch für anders hergestellte Polyacroleine zutrifft.

Die osmotischen Messungen in Verbindung mit ultrarot-spektroskopischen Endgruppen-Bestimmungen ermöglichen die Molgewichtsbestimmung aus Viskositätsmessungen in Schwefligsäure-Lösungen¹³⁾.

VI. Experimenteller Teil

a) Herstellung der Polyacrolein-Thiophenolmercaptale

1 g Polyacrolein wird unter Rühren mit 20 ccm Thiophenol und 0,1 g p-Toluolsulfosäure 5 Minuten auf 100°C erhitzt. Es entsteht eine gelbe Lösung. Nach dem Abkühlen versetzt man diese mit 20 ccm Dioxan und tropft sie in 300 ccm Äther ein. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Dioxan gelöst und mit Äther ausgefällt. Ausbeute etwa 1,6 g. Bei größeren Ansätzen erfordert die Umsetzung 7–8 Minuten.

b) Fraktionierung und Viskositätsmessungen

Polyacrolein-Thiophenolmercaptal wurde in Benzol gelöst (2 g/l), auf 40°C erwärmt und bis zur Trübung mit Methanol versetzt. Beim Erwärmen auf 50°C entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim langsamen Abkühlen auf 20°C ein Öl abscheidet. Die überstehende Lösung wird abgossen, das Öl in Dioxan gelöst und mit Äther die Fraktion ausgefällt. Die Viskositätsmessungen wurden in OSTWALD-Viskosimetern bei 20,00 \pm 0,05°C ausgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete Pyridin wurde über Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert.

c) Osmotische Messungen

Die osmotischen Messungen wurden in Metall- und in Glas-Osmometern nach HELLFRITZ mit Ultracella-, „fein“-Membranen bei 27,00 \pm 0,02°C ausgeführt. Jede Messung bestand aus 3 Einstellungen von höheren und tieferen Werten her, die gemittelt wurden. Die Einstellzeiten betragen 3–6 Stunden. Die Membranen wurden mit Dioxan-Lösungen einer Polystyrol-Fraktion vom Polymerisationsgrad 1500 auf Verwendbarkeit geprüft. Die verwendeten Lösungsmittel wurden wie üblich gereinigt und getrocknet.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der Firma DEGUSSA, Frankfurt/Main, durch deren Unterstützungen die Untersuchungen gefördert wurden.

¹³⁾ H. CHERDRON, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1957.