

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Die Redox-Polymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium

Polymere Acroleine. 6. Mitteilung¹⁾

Von ROLF C. SCHULZ, HARALD CHERDRON²⁾ und WERNER KERN

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Mai 1957)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Polymerisation wäßriger Acrolein-Lösungen mit Hilfe von Redox-Systemen wird untersucht. Es wird der Einfluß der Temperatur, der Monomeren- und der Initiator-Konzentration beschrieben. Die Charakterisierung der Polymerisate erfolgt durch Bestimmung des Aldehydgruppengehaltes und der spezifischen Viskosität in wäßriger Schwefeldioxyd-Lösung. Die hier beschriebene Polymerisation des Acroleins hat die Merkmale der radikalischen Vinylpolymerisation.

SUMMARY:

The polymerisation of aqueous solution of acrolein by the action of redox-systems has been investigated. The influence of the temperature and the concentration of the initiator and of the monomer is described. The polymers are characterized by their content of aldehyde-groups and their specific viscosity in aqueous sulfurdioxyde solution. The polymerisation of acrolein, described here, has the features of a radical-initiated vinylpolymerisation.

I. Einleitung

Die Fähigkeit des Acroleins, spontan zu einem unlöslichen weißen Stoff (Disacryl) zu polymerisieren, ist schon seit REDTENBACHER (1843) bekannt. Spätere Arbeiten anderer Autoren befaßten sich vorwiegend mit den unter dem Einfluß von Basen gebildeten Kondensaten und den Copolymerisaten mit anderen Vinylmonomeren³⁾. Über die radikalinduzierte Homopolymerisation des Acroleins liegen nur wenige Untersuchungen vor, da die entstehenden Produkte weder technisches noch wissenschaftliches Interesse fanden⁴⁾. Wie in früheren Mitteilungen^{1, 5)} gezeigt wurde, lassen sich Polyacroleine durch verschiedene Umsetzungen

¹⁾ 5. Mittel.: R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **47** (1957) 303.

²⁾ H. CHERDRON, Auszug aus der Diplomarbeit, Mainz 1956.

³⁾ Literatur siehe 1. Mittel.: R. C. SCHULZ, *Makromolekulare Chem.* **17** (1955) 62.

⁴⁾ Houben-Weyl 4. Aufl. Bd. 7/1, 133; C. E. SCHILDKNECHT, *Vinyl and related Polymers*,

⁵⁾ S. 700. Wiley, New York 1952.

R. C. SCHULZ, W. KERN u. Mitarbb., *Makromolekulare Chem.* **18/19** (1956) 4; **20** (1956) 161; **21** (1956) 227.

in polymere Derivate überführen. Diese Untersuchungen wurden vorwiegend an Spontanpolymerisaten ausgeführt und sollten dazu dienen, deren Struktur aufzuklären. Die Herstellung der Disacryle ist aber langwierig, und durch unkontrollierbare Einflüsse während der langen Polymerisationszeit (mehrere Wochen) entstehen Produkte, die bezüglich ihrer Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit gewisse qualitative Unterschiede aufweisen. Für die weiteren Untersuchungen war es daher erwünscht, durch kontrollierte Reaktionsbedingungen in günstigen Ausbeuten zu Polymeren mit besser reproduzierbaren Eigenschaften zu gelangen. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen erschien die Redox-Polymerisation in wäßrigem Medium als günstigste Methode, weil die Redox-Polymerisate in den meisten Eigenschaften mit dem Disacryl übereinstimmen. Ferner war zu erwarten, daß durch Variation der Versuchsbedingungen, die bei Redox-Systemen besonders vielfältig sind^{6,7)}, Polyacroleine mit gewissen erwünschten Eigenschaften zu erhalten sind.

Durch die früher geschilderten Umsetzungen ergab sich die Möglichkeit, die in verschiedenen Redox-Ansätzen erhaltenen Polyacroleine zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen. Wir wählten hierzu die Reaktion mit Hydroxylamin zur Bestimmung der Carbonylgruppen⁸⁾ und die Reaktion mit wäßriger schwefliger Säure zur Bestimmung der spezifischen Viskosität.

II. Polymerisation mit verschiedenen Redox-Systemen bei konstanten Reaktionsbedingungen

Für alle in diesem Abschnitt geschilderten Polymerisationen wurden folgende Reaktionsbedingungen und Konzentrationen gewählt:

Wasser	75 ccm
Acrolein	10 ccm = 0,15 Mol; entsprechend 2 Mol/l
Oxydationsmittel *)	3,37 mMol; entspr. 45 mMol/l od. 22 mMol/Mol Acrolein
Reduktionsmittel *)	3,37 mMol; entspr. 45 mMol/l od. 22 mMol/Mol Acrolein
Reaktions- temperatur	20° C
Gesamt- reaktionszeit	45 Min.

*) siehe Spalte 1 bzw. 2 der Tab. 1.

⁶⁾ W. KERN, Makromolekulare Chem. **1** (1947) 199, 209, 229, 249; Angew. Chem. **61** (1949) 471.

⁷⁾ R. G. R. BACON, Trans. Faraday Soc. **42** (1946) 140; Quart. Reviews **9** (1955) 287.

⁸⁾ R. C. SCHULZ, H. FAUTH u. W. KERN, Makromolekulare Chem. **20** (1956) 161.

Mit jeder der in Tab. 1 angegebenen Kombinationen von Oxydations- und Reduktionsmittel wurden 3 Versuche ausgeführt, die sich durch die Art der Zugabe der Komponenten unterscheiden (siehe Spalte 3 in Tab. 1).

Methode I: Oxydationsmittel und Monomeres wurden in 50 ccm Wasser gelöst; das Reduktionsmittel, gelöst in 25 ccm Wasser, wurde innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

Methode II: Reduktionsmittel und Monomeres wurden in 50 ccm Wasser gelöst; das Oxydationsmittel, gelöst in 25 ccm Wasser, wurde innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

Methode III: Oxydationsmittel und Monomeres wurden in 50 ccm Wasser gelöst; das Reduktionsmittel, gelöst in 25 ccm Wasser, wurde innerhalb von einer Minute zugesetzt.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde das nach 45 Minuten gebildete Polymere abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen. Ferner wurde der Carbonylgruppengehalt der Polymerisate durch Titration⁸⁾ bestimmt. Als relatives Maß für das Molgewicht dienten die in wäßriger schwefeliger Säure unter Zusatz von Kochsalz gemessenen η_{sp}/c -Werte. Unter Berücksichtigung bestimmter Bedingungen liefert diese Methode brauchbare Vergleichswerte, da schweflige Säure nicht nur alle Redox-Polymerisate, sondern auch die Spontanpolymerisate bei Zimmertemperatur löst¹⁾. Die üblichen organischen Lösungsmittel sowie einige Lösungsmittelgemische sind nur bei wenigen Polyacroleinen anwendbar und versagen beim Disacryl, so daß mit diesem kein Vergleich möglich ist.

Die Substanzbezeichnung gleicht sich der bisher angewandten Einteilung an¹⁾. Als Redox-Polymerisate erhalten die Produkte den Kennbuchstaben B. Die erste Ziffer der folgenden dreistelligen Zahl kennzeichnet das Redox-System; die beiden nächsten Ziffern bedeuten die Versuchsnummer.

Wie Tab. 1 zeigt, ist die Wirksamkeit der Redox-Systeme sehr unterschiedlich. Einige der Kombinationen sind unter den gewählten Bedingungen unbrauchbar, z. B. Wasserstoffperoxyd/Silbernitrat, Kaliumpersulfat/Sulfit, tert. Butylhydroperoxyd/Silbernitrat und tert. Butylhydroperoxyd/Rongalit. Bei anderen Monomeren können manche dieser Kombinationen gut wirksam sein^{6, 7)}.

Wenn das p_H des Reaktionsmediums größer als 8 ist, entstehen Produkte, die nur 20 % Carbonylgruppen enthalten, sich in Alkohol, Aceton und Essigester leicht lösen, sowie sehr niedrige η_{sp}/c -Werte haben und dadurch den Alkalikondensaten⁹⁾ sehr ähnlich sind (z.B. B 501, B 503 und B 603).

⁹⁾ E. E. GILBERT u. J. J. DONLEAVY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1911.

Tabelle 1. Polymerisation von Acrolein mit Redox-Systemen

Umsatz, η_{sp}/c -Werte (gemessen in wäßriger schwefliger Säure bei einer Konzentration $c = 10 \text{ g/l}$) und Aldehydgruppengehalt der Polyacroleine.
(Versuchsbedingungen siehe Text).

Oxydationsmittel	Reduktionsmittel	Polymerisationsmethode	Umsatz % nach 45 Min.	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ [l/g]	Carbonylgruppen %	Substanzbezeichnung
H_2O_2	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	I	25,8	1,42	65,0	B 101
		II	6,5	1,13	59,5	B 106
		III	2,3	0,95	—	B 109
H_2O_2	AgNO_3	I, II, III	0	—	—	—
H_2O_2	NaNO_2	I*)	7,8	1,12	75,8	B 601
		II*)	0	—	—	—
		III*)	gering	—	—	B 604
		III**)	14,0	0,32	14,3	B 603
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	I	68,0	2,15	58,7	B 201
		II	8,7	2,05	70,0	B 205
		III	18,4	4,00	66,0	B 204
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	AgNO_3	I	68,0	1,68	68,0	B 301
		II	69,0	1,54	75,8	B 303
		III	70,5	1,58	74,2	B 320
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	I	0,5	—	—	B 401
		II, III	0	—	—	—
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Na_2SO_3	I	gering	—	—	—
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	I**)	69,7	0,30	20,7	B 501
		II**)	69,2	0,37	20,0	B 503
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	TiCl_3	I*)	0	—	—	—
		I	55,0	1,76	64,0	B 901
		II	0	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ***)	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	III	4,8	1,16	62,5	B 903
		I	35,8	1,26	77,5	B 701
		II	0,2	—	—	B 702
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	TiCl_3	III	8,4	1,95	74,2	B 703
		I	41,7	1,42	70,0	B 706
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	AgNO_3	II, III	0	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	AgNO_3	I, II, III	0	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	Rongalit	I	gering	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	Na_2SO_3	I	7,2	8,00	—	B 801

*) in saurem Medium

**) ohne Zusatz von Säure

***) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{tert. Butylhydroperoxyd}$

Die wirksamen Kombinationen ergeben dann die höchsten Umsätze, wenn nach der Methode I verfahren wird, d. h. wenn das Monomere und das Oxydationsmittel vorgelegt und das Reduktionsmittel langsam zutropft wird. Bei schnellem Zutropfen (Methode III) oder bei Vorgabe der als Reduktionsmittel verwendeten Eisen-II- und Titan-III-Salze (Methode II) entstehen gefärbte Lösungen (vermutlich durch Komplexbildung mit dem Acrolein); die Polymerisation springt schlecht an und ergibt niedrige Ausbeuten.

Am besten wirksam sind die Kombinationen von Kaliumpersulfat mit Metallsalzen. Die Polymerisation setzt bei Zugabe des Reduktionsmittels, wie an der sofort auftretenden Trübung leicht erkenntlich ist, ohne Induktionsperiode ein und verläuft mit großer Geschwindigkeit und hoher Wärmetönung ab. In manchen Fällen ist die Reaktion schon nach 20 Minuten beendet.

Bemerkenswert ist, daß das System Kaliumpersulfat/Silbernitrat das einzige ist, bei dem die angewandten Polymerisationsmethoden nur einen geringen Einfluß auf den Umsatz und die Eigenschaften der Polymerisate haben (B 301, B 302 und B 320). Die mit diesem Redox-System erhaltenen Polymerisate sind in einem Pyridin-Nitrobenzol-Wasser-Gemisch (4:3:1) löslich. In diesem Gemisch lösen sich auch die mit Wasserstoffperoxyd/Eisen-II-salz erhaltenen Polymeren. Die Polymerisation mit Wasserstoffperoxyd/Natriumnitrit führt zu Polyacroleinen, die in Dimethylformamid, Pyridin und γ -Butyrolacton löslich sind. Alle anderen Redox-Polymerisate sind, ebenso wie die Disacryle, in den genannten Lösungsmitteln unlöslich.

Die Polymerisate B 204 und B 801 fallen durch hohe η_{sp}/c -Werte auf; für Disacryle findet man Werte zwischen 5 und $6 \cdot 10^{-2}$ l/g.

III. Polymerisation mit Kaliumpersulfat/Silbernitrat bei variablen Reaktionsbedingungen

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen wurde an dem Redox-System Kaliumpersulfat/Silbernitrat untersucht. Es wurde die Methode III gewählt, da sie am besten reproduzierbar ist. In dem eingangs festgelegten Standard-Ansatz wurden nacheinander die Temperatur, die Monomeren-Konzentration und die Initiator-Konzentration variiert.

a) Einfluß der Temperatur

Die Reaktionstemperatur konnte wegen der Flüchtigkeit des Monomeren und dem Schmelzpunkt des wäßrigen Reaktionsmediums nur

zwischen 0° C und 40° C variiert werden. Innerhalb dieser Grenzen ist nur ein geringer Einfluß der Temperatur auf den Carbonylgruppengehalt der Polymerisate feststellbar. Dagegen nehmen die η_{sp}/c -Werte mit steigender Temperatur stark ab, was mit den Erfahrungen bei anderen radikalischen Polymerisationen übereinstimmt. Bei 40° C ist der Umsatz geringer als bei 20° C. Bei der höheren Temperatur wird das Redox-System zu rasch verbraucht; die Radikal-Konzentration wird so hoch, daß Abbruchsreaktionen überwiegen. Die Polymerisation bei 0° C ist erst nach etwa 100 Minuten beendet und erreicht dann einen Umsatz von 65 %. Ein Angriff des Redox-Systems auf die Aldehydgruppen des Polyacroleins findet offenbar auch bei der höheren Temperatur nicht oder nur in geringem Umfange statt, obwohl Gemische von Kaliumpersulfat und Silbernitrat unter bestimmten Bedingungen stark oxydierend wirken können¹⁰⁾.

Tab. 2. Redox-Polymerisation von Acrolein bei verschiedenen Temperaturen
Ansatz: 10 ccm Acrolein, 75 ccm Wasser, 0,91 g Kaliumpersulfat, 0,57 g Silbernitrat,
Methode III

Temperatur ° C	Umsatz nach 45 Min. %	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ *) [l/g]	Carbonyl- gruppen %	Substanz- Bezeichnung
0	26	2,29	75	B 307
20	70	1,58	74	B 320
40	53	0,96	73	B 306

*) gemessen in wäßriger schwefliger Säure bei einer Konzentration $c = 10$ g/l

b) Einfluß der Monomeren-Konzentration

Wasser löst bei 20° C 20,85 Vol % Acrolein. Verändert man in dem oben genannten Ansatz die Menge des Wassers bis zu diesem Gehalt, so steigt die Polymerisations-Geschwindigkeit und die spezifische Viskosität der Polymerisate mit steigender Acroleinkonzentration annähernd linear an. Im 2-phasigen System sinken unter diesen Bedingungen beide Werte ab (Abb. 1). Der Carbonylgruppengehalt der Polyacroleine wird dagegen nicht beeinflußt; er liegt in jedem Fall zwischen 74 und 75 %. Um hohe Ausbeuten und hohe Mol-Gewichte zu erhalten, ist es also ratsam, nahe der Mischbarkeitsgrenze von Acrolein-Wasser zu polymerisieren.

¹⁰⁾ R. G. R. BACON u. Mitarbb., Chem. and Ind. 1953, 897, 1285; J. chem. Soc. [London] 1954, 2275.

c) Einfluß der Initiator-Konzentration

Die Variation der Initiator-Konzentration (bei konstantem Molverhältnis von Oxydations- und Reduktions-Mittel) bewirkt, daß der Umsatz mit der Menge des Redox-Systems ansteigt, die η_{sp}/c -Werte dagegen abfallen (siehe Tab. 3).

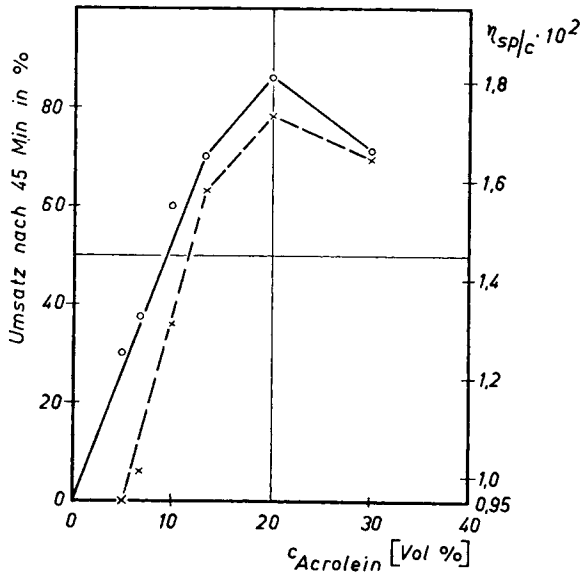


Abb. 1. Umsatz (o) und η_{sp}/c -Werte (x) in Abhängigkeit von der Monomeren-Konzentration bei der Redox-Polymerisation des Acroleins mit Kaliumpersulfat/Silbernitrat bei 20° C (Methode III, Initiatorkonz. konstant 22 m Mol/Mol Acrolein)

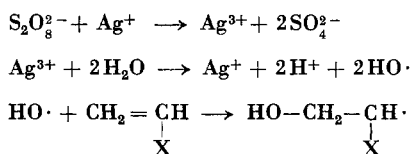
Tab. 3. Redox-Polymerisation von Acrolein bei verschiedenen Initiator-Konzentrationen Ansatz: 10 ccm Acrolein, 75 ccm Wasser, Mol Kaliumpersulfat: Mol Silbernitrat = 1:1, Temperatur 20° C

Konzentration $K_2S_2O_8$ bzw. $AgNO_3$ mMol/l	Umsatz nach 45 Min. %	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ *) [l/g]	Substanz- Bezeichnung
9,5	7	2,07	B 330
45,0	70	1,58	B 320
90,0	99	1,05	B 328

*) gemessen in wäßriger schwefliger Säure bei einer Konzentration $c = 10$ g/l.

Um den Einfluß, den eine Änderung des Molverhältnisses der Redox-Komponenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt, zu untersuchen, wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt. In einem Fall blieb die Persulfat-Konzentration konstant und die Silbernitratmenge wurde variiert, im anderen Fall wurde umgekehrt verfahren. Auf diese Weise wurde das Mol-Verhältnis Kaliumpersulfat:Silbernitrat zwischen 19,2 und 0,218 variiert. Die übrigen Versuchsbedingungen entsprachen dem Standard-Ansatz. Die hierbei erzielten Umsätze und die η_{sp}/c -Werte der Polymerisate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Redox-Polymerisation anderer Vinylverbindungen ergibt sich auch hier der höchste Umsatz bei einem Molverhältnis 1:1¹¹⁾. Bei konstanter Persulfat-Konzentration steigt die Polymerisations-Geschwindigkeit mit steigender Silbernitrat-Konzentration bis zum Mol-Verhältnis 1:1, und zwar in gleicher Weise wie im umgekehrten Fall. Das bedeutet, daß die Wirksamkeit dieses Redox-Systems durch die im Unterschuß vorhandene Komponente festgelegt wird. Trägt man die Bruttogeschwindigkeit gegen $\sqrt{[S_2O_8^{2-}][Ag^+]}$ auf, so liegen die Werte aus beiden Versuchsreihen auf derselben Geraden. Wenn das Molverhältnis nahe bei 1 liegt, also bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, treten Abweichungen auf¹²⁾. Die gleiche Beziehung fanden WHITBY und Mitarbeiter¹²⁾ bei der durch Persulfat/Silbernitrat ausgelösten Polymerisation von Methylvinylketon und Methacrylsäuremethylester. Sie diskutieren in Anlehnung an Untersuchungen von YOST¹³⁾ folgenden Auslösungsmechanismus:



Bei der peroxyinduzierten Polymerisation vieler anderer Monomere, wie z. B. Styrol und Methacrylsäuremethylester, ist die Bruttogeschwindigkeit ebenfalls proportional der Wurzel aus der Initiator-Konzentration¹⁴⁾.

¹¹⁾ W. KERN, Makromolekulare Chem. 1 (1947) 220–222.

¹²⁾ G. S. WHITBY u. Mitarbb., J. Polymer Sci 16 (1955) 549.

¹³⁾ D. M. YOST, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 152; andere Formulierungen siehe bei R. G. R. BACON, Quart. Reviews 9 (1955) 287.

¹⁴⁾ L. KÜCHLER, Polymerisationskinetik, Springer-Verlag Berlin 1951, S. 104; hier Hinweise auf die Originalarbeiten.

Die Redox-Polymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium

Wie sich aus Abb. 2 ergibt, sind die η_{sp}/c -Werte (als relatives Maß für die Molgewichte der Polyacroleine) umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Produkt der Initiatorkonzentrationen. Eine Wurzelbeziehung gilt auch bei der Radikalpolymerisation anderer Vinylverbindungen¹⁴). Demnach kann festgestellt werden, daß die hier geschilderte Polymerisation des Acroleins die typischen Merkmale einer radikalischen Vinylpolymerisation aufweist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der Aufbau der Polyacroleine dem anderer Vinylpolymerisate entspricht; das kommt auch in der von uns auf Grund chemischer Befunde aufgestellten Strukturformel zum Ausdruck^{1,5}). Strukturen, die sich aus Kondensations- oder Additions-Reaktionen ergeben^{1,3}), sind also auch nach den kinetischen Messungen für diese Produkte unwahrscheinlich.

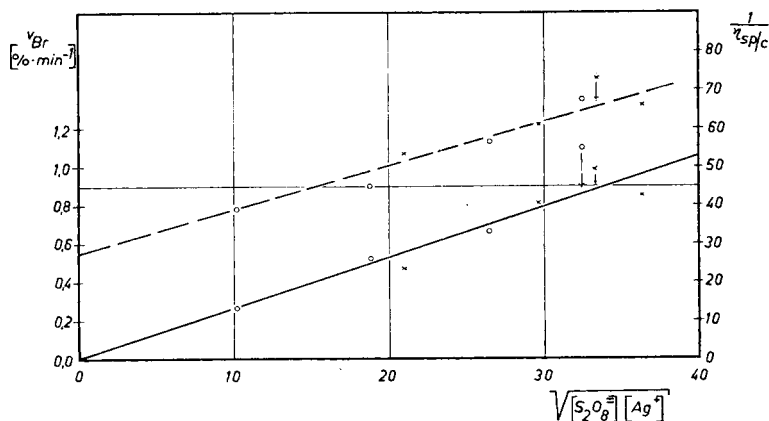


Abb. 2. Polymerisations-Geschwindigkeit v_{Br} (—) und reziproke η_{sp}/c -Werte (---) in Abhängigkeit von der Wurzel aus dem Produkt der Initiatorkonzentrationen bei der Redox-Polymerisation von Acrolein mit Kaliumpersulfat/Silbernitrat bei 20° C (siehe Tabelle 4). (o = Persulfat-Konzentration konstant, Silbernitrat-Konzentration variiert; x = Silbernitrat-Konzentration konstant; Persulfat-Konzentration variiert)

Da die angegebenen η_{sp}/c -Werte nur ein relatives Maß für die Molgewichte sind, erscheint es nicht sinnvoll, hieraus Übertragungskonstanten zu berechnen.

IV. Experimenteller Teil

a) Reinigung des Monomeren

Das mit Hydrochinon stabilisierte Acrolein wurde unmittelbar vor der Verwendung unter reinstem Stickstoff (weniger als 10⁻⁴% O₂) über eine 80 cm lange Füllkörperkolonne destilliert. Die 100 cm fassende, graduierte Vorlage war so eingerichtet, daß das Destillat ohne Luftzutritt in das Polymerisationsgefäß überführt werden konnte. Sie enthielt einige

Zentimeter blanken Kupferdrahtes, um die durch Spontanpolymerisation eintretende Trübung zu verhindern. Die Vorlage wurde vor der Benutzung mit schwefliger Säure, dann mit Chromschwefelsäure und wieder mit schwefliger Säure gereinigt. Das als Lösungsmittel verwendete Wasser wurde unter Einleiten von Stickstoff mehrere Stunden am Rückfluß gekocht.

Tabelle 4. Redox-Polymerisation von Acrolein bei variablem Mol-Verhältnis Kaliumpersulfat/Silbernitrat

Ansatz: 10 ccm Acrolein; 75 ccm Wasser; Reaktionstemperatur 20° C; Methode III

mMol/l K ₂ S ₂ O ₈	mMol/l AgNO ₃	$\frac{[S_2O_8^{2-}]}{[Ag^+]}$	$\sqrt{[S_2O_8^{2-}][Ag^+]}$	Umsatz nach 45 min in %	v _{Br} [% min ⁻¹]	γ _{sp} /c · 10 ² *) [l/g]	Substanz- bezeichnung
45	2,34	19,2	10,2	11,9	0,264	2,54	B 345
45	7,87	5,72	18,8	23,6	0,525	2,22	B 346
45	15,65	2,87	26,5	30,0	0,667	1,76	B 349
45	23,50	1,92	32,5	49,3	1,100	1,48	B 350
45	45	1,00	45,0	70,5	—	1,58	B 320
29,40	45	0,653	36,4	38,2	0,85	1,50	B 352
24,60	45	0,547	33,3	52,7	0,99	1,36	B 351
19,60	45	0,436	29,7	36,7	0,81	1,64	B 348
9,80	45	0,218	21,0	21,2	0,47	1,86	B 347

*) gemessen in wäßriger schwefliger Säure bei einer Konzentration c = 10 g/l

b) Ausführung der Polymerisation

Als Reaktionsgefäß wurde ein Vierhalskolben mit Anschützaufsatz für den Rückflußkühler und KPG-Rührer, mit Tropftrichter, Thermometer sowie Stickstoff-Zu- und -Ableitung bzw. Vakuumleitung benutzt.

Als Beispiel für die Arbeitsweise sei die präparative Gewinnung eines Polyacroleins mit 10-fachem Ansatz geschildert:

Nachdem die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit reinstem Stickstoff sauerstofffrei gemacht worden war, wurden unter ständigem Einleiten von reinstem Stickstoff im Reaktionskolben 9,1 g Kaliumpersulfat in 500 ccm ausgekochtem Wasser gelöst, sodann aus der gradierten Vorlage 100 ccm Acrolein zugegeben und nach dessen vollständiger Auflösung innerhalb einer Minute eine Lösung von 5,7 g Silbernitrat in 25 ccm ausgekochtem Wasser zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Polymerisat abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung des noch anhaftenden Silbernitrates (wodurch sich das Polymere beim Trocknen etwas verfärben würde) wurde das Polyacrolein anschließend eine Stunde lang in einer Lösung von 5 g Natriumthiosulfat in 3 l Wasser dispergiert, dann abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das Polymere wurde noch 3–4 mal mit Wasser digeriert und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr festzustellen ist und die Schwefelsäure farblos bleibt. Ausbeute etwa 80%.

c) Viskositätsmessungen

100 mg Polyacrolein wurden in einem 10-ccm-Meßkolben mit 5 ccm einer 10%igen wäßrigen Schwefeldioxyd-Lösung ($d = 1,0493$) versetzt. Nach etwa 5 Stunden ist die Substanz bei Zimmertemperatur vollkommen gelöst. Nach insgesamt 24 Stunden wird mit 10%iger Kochsalz-Lösung bis zur Marke aufgefüllt und in einem Ostwald-Viskosimeter (Kapillarendurchmesser 0,43 mm) die Durchlaufzeit gemessen. Bei längerem Stehen der Lösung sinkt die Durchlaufzeit langsam ab, insbesondere bei sehr nochmolekularen Produkten. Die Durchlaufzeit des Lösungsmittels wurde an einer Mischung von 5 ccm Schwefeldioxyd-Lösung und 5 ccm Kochsalz-Lösung bestimmt. Die angegebenen η_{sp}/c -Werte wurden immer nur bei der Konzentration $c = 10 \text{ g/l}$ nach 24 Stunden gemessen.

Die Carbonylgruppengehalte wurden nach der schon beschriebenen Methode bestimmt⁸).

Der Firma DEGUSSA, Frankfurt/Main und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.