

Polymere Acroleine, I. Mitt. Untersuchungen über die Polymerisation des Acroleins.

Von Rolf C. Schulz

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Eingegangen am 24. Oktober 1955

ZUSAMMENFASSUNG:

Unter der Einwirkung typischer Polymerisations-Katalysatoren wie z. B. Azoisobuttersäurenitril, Peroxyde, Redox-Systeme, metallorganische Verbindungen und Friedel-Crafts-Katalysatoren geht Acrolein in polymere Produkte über. Deren physikalische Eigenschaften (thermische Beständigkeit, Viskosität der Lösungen u. a.) hängen von den Polymerisationsbedingungen ab. Einige der erhaltenen polymeren Produkte unterscheiden sich deutlich von den bisher bekannten Polyacroleinen.

SUMMARY:

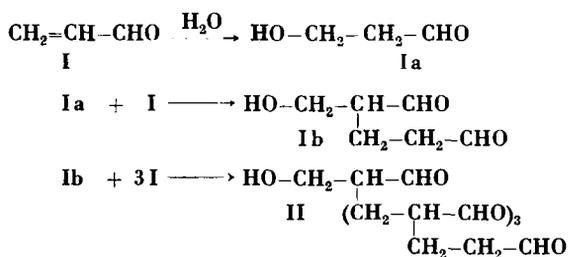
By the action of typical catalysts of polymerisation (e.g. azo-bis-isobutyronitrile, peroxides, redox-systems, organometallic compounds, Friedel-Crafts-catalysts) acrolein forms polymeric products. The physical properties of such obtained products (thermal stability, viscosity of the solutions etc.) depend on the conditions of the polymerisation. Some of these polymers are quite different from already described polyacroleins.

Redtenbacher¹⁾, der im Jahre 1843 Acrolein durch trockene Destillation von Glycerin darstellte, beschreibt schon die spontane Umwandlung des Acroleins in einen festen, weißen, unlöslichen und unschmelzbaren Stoff, den er „Disacryl“ nannte. Später befaßten sich insbesondere Moureu und Dufraise²⁾ mit der Bildung von Disacryl und fanden, daß Licht, Wärme und geringe Mengen Sauerstoff den Vorgang auslösen bzw. beschleunigen und daß z. B. Hydrochinon als Stabilisator wirkt. Außer dem unlöslichen Polymeren ist auch ein lösliches bekannt, das sich aus dem Monomeren durch Zusatz von Basen bildet²⁾. Andere Autoren geben an, daß sich unter den verschiedensten Bedingungen aus Acrolein Harze bilden können, die jedoch nicht näher beschrieben und untersucht wurden.

¹⁾ J. Redtenbacher, Liebigs Ann. Chem. **47** (1843) 113.

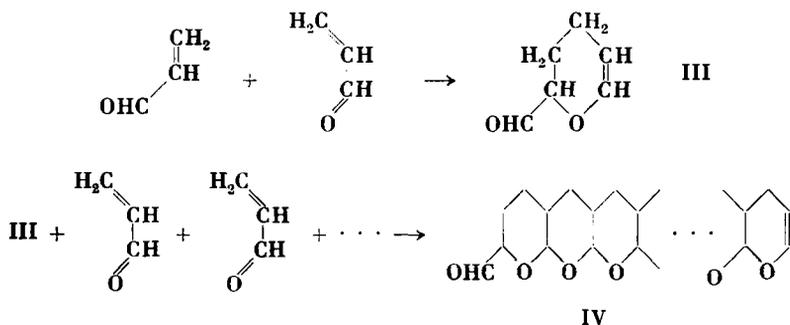
²⁾ C. Moureu u. C. Dufraise, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **169** (1919) 621; **175** (1922) 127.

Gilbert und Donleavy³⁾ untersuchten den Einfluß von Natronlauge auf wäßrige Acrolein-Lösungen. Sie erhielten Produkte, die in Alkoholen, Ketonen und Dioxan löslich sind (ähnlich denen von Moureu und Dufraise²⁾ beschriebenen) und die sich zwischen 80° und 125° C zersetzen. Als Reaktionsmechanismus wird eine Michael-Addition vorgeschlagen.



Die angegebene Struktur des Oxypolyaldehyds (II) wurde durch die Bildung des entsprechenden Dinitrophenylhydrazons, des Oxims und durch die Oxydation zu einer polymeren Säure bewiesen. Aus den Stickstoffgehalten der Derivate und aus kryoskopischen Messungen (in Dioxan) schließen die Autoren auf ein Pentamer.

Scherlin und Mitarbeiter⁴⁾ nehmen an, daß bei der thermischen Polymerisation des Acroleins die Molekülvergrößerung durch eine fortlaufende Diensynthese zustande kommt:



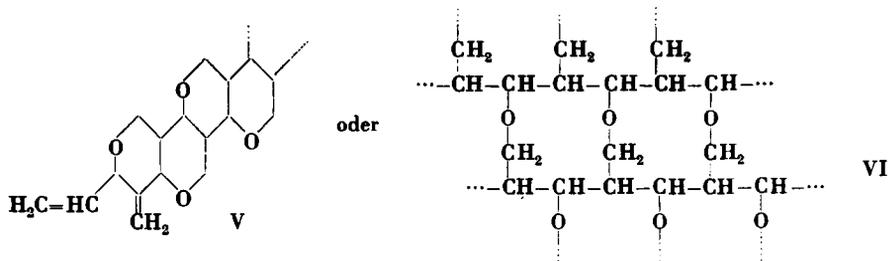
Das primär entstehende 2-Formyl-2,3-dihydropyran (III)⁵⁾ kann zwar isoliert werden, aber für die weitere Reaktionsfolge liegen noch keine Beweise vor.

³⁾ E. E. Gilbert u. J. J. Donleavy, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1911.

⁴⁾ S. M. Scherlin u. Mitarb., C **1939** I, 1971.

⁵⁾ K. Alder u. E. Rüdén, Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941) 920.

Schulz und Wagner⁶⁾ nehmen für die in Gegenwart von Alkalien erhaltenen Polymeren folgende Strukturen an:



Die Formeln II, IV, V und VI stellen nur eine Auswahl der denkbaren Strukturen für Polyacroleine dar; sie lassen aber die Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten des Acroleins erkennen, die sich aus der Aldehyd- und Vinylgruppierung, dem α -ständigen H-Atom und der zur C=O-Gruppe konjugierten Doppelbindung ergeben. Die Strukturaufklärung ist daher sehr schwierig und wird außerdem noch durch die Unlöslichkeit der entstehenden Produkte erschwert. Nach Logemann⁷⁾ sind in den aus Acrolein entstehenden Harzen weder Doppelbindungen noch Aldehydgruppen enthalten. Man kann auch nicht mit Sicherheit sagen, ob es sich bei diesen Produkten tatsächlich um makromolekulare Stoffe handelt; die in der makromolekularen Chemie üblichen Methoden der Viskositätsmessung und der Molgewichts-Bestimmung sind nämlich nicht anwendbar, da keine Lösungsmittel bekannt sind. Die Unlöslichkeit als solche ist aber kein Beweis für ein hohes Molgewicht, wie Untersuchungen von Staudinger⁸⁾ an Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten zeigten.

Wenn es sich aber bei den Polyacroleinen wirklich um makromolekulare Stoffe handelt, so kann die Unlöslichkeit entweder auf einer räumlichen Vernetzung beruhen, oder aber – ähnlich wie beim Polyacrylnitril – auf einer starken Polarität der Seitengruppen.

Wie in vorhergegangenen Untersuchungen⁹⁾ gezeigt wurde, läßt sich Methacrolein unter geeigneten Bedingungen in lösliche Polymerisate mit reaktionsfähigen Aldehydgruppen überführen. Man könnte die Löslich-

⁶⁾ H. Schulz u. H. Wagner, *Angew. Chem.* **62** (1950) 105, 112; auf die große Zahl von Patenten, welche sich mit der Polymerisation und vor allem mit der Mischpolymerisation von Acrolein befassen, kann hier nicht eingegangen werden. Siehe dazu C. E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, New York 1952, 699 sowie l.c. 7.

⁷⁾ H. Logemann in Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. VII/1, 133.

⁸⁾ H. Staudinger u. K. Wagner, *Makromolekulare Chem.* **11** (1953) 79.

⁹⁾ C. Rauh, Unveröffentlichte Versuche.

keit dieser Polymethacroleine in Analogie zur Löslichkeit der Polymethacrylnitrile¹⁰⁾ setzen; Polymethacrylnitril ist wesentlich besser löslich als Polyacrylnitril.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sollten zeigen, mit welchen Katalysatoren Acrolein zur Polymerisation angeregt werden kann, und ob durch Variation der Versuchsbedingungen lösliche Polymere erhalten werden können.

V Versuchsergebnisse

1. Radikal-Polymerisation

a) mit Azoisobuttersäurenitril (ADBN)

10 ccm unter gereinigtem Stickstoff destilliertes Acrolein und 100 mg ADBN wurden in abgeschmolzenen Ampullen auf 50° C erwärmt; nach 24 Stdn. ist etwa die Hälfte des Reaktions-Gemisches zu einer kompakten, harten, trübdurchscheinenden Masse erstarrt. Umsatz etwa 50%. Unter gleichen Bedingungen ohne ADBN beträgt die thermische Polymerisation nur etwa 0,2%.

Bei geringeren Konzentrationen von ADBN oder bei Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel entsteht das Polymere in Form gequollener, schmieriger Flocken; der Umsatz ist entsprechend geringer.

b) mit Peroxyden

Die Polymerisation mit Benzoylperoxyd verläuft viel schneller als mit ADBN. Acrolein mit 2,4 Gew.-% Benzoylperoxyd ergibt nach 5 Stdn. bei 60° C 30% eines flockigen, weißen, gut filtrierbaren Polymerisates; bei 100° C verläuft die Polymerisation explosionsartig. Bei 0° C beträgt der Umsatz nach 35 Tagen etwa 4%, während ohne Peroxyd keine Polymerisation zu beobachten ist. Benzol kann als Lösungsmittel verwendet werden. Auch tert.-Butylhydroperoxyd löst die Polymerisation aus; Di-tert.-Butylperoxyd ist fast unwirksam.

c) mit Redox-Systemen

Da Acrolein wasserlöslich ist, wurden wäßrige Redox-Systeme angewandt. Läßt man bei Zimmertemperatur zu einer m/10-Lösung von Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat, die etwa 20–30% Acrolein enthält, m/10-Eisenammoniumsulfat-Lösung zutropfen, so fällt sofort in dicken Flocken ein gelb-braunes Polymerisat aus (Umsatz je nach den Bedingungen 15–50%). Nach dem Digerieren und Auswaschen mit angesäuertem Wasser ist das Polymere aschefrei. Die Bedingungen können in weiten Grenzen variiert werden.

2. Anionen-Polymerisation

a) mit Kaliumcarbonat

Gibt man bei 30–40° C zu frisch destilliertem Acrolein wenige Kubikzentimeter einer etwa 0,1%igen methanolischen Lösung von Kaliumcarbonat, so beginnt nach 5–20 Minu-

¹⁰⁾ W. Kern u. H. Fernow, J. prakt. Chem. **160** (1942) 296.

ten die klare Lösung viskos zu werden. Aus dem zunächst mit Wasser mischbaren Reaktionsgemisch läßt sich mit Wasser ein öliges, schmieriges Produkt abscheiden. Läßt man bei 10–20° C mehrere Tage auspolymerisieren, so erhält man farblose bis gelbe klare, glasartige Massen.

b) mit Trityl-Natrium

5 ccm einer etwa 1%igen ätherischen Lösung von Trityl-Natrium¹¹⁾ werden von 10 ccm Acrolein zunächst entfärbt; nach wenigen Minuten erfolgt auch bei 0° C eine explosionsartige Polymerisation. Um zu prüfen, ob hierbei freies Alkali als Katalysator wirkt oder die metallorganische Verbindung, wurde in entsprechenden Versuchen die Lösung von Trityl-Na durch Spuren von Wasser oder Methanol zersetzt und dann erst zum Acrolein gegeben. Hierbei setzt erst nach Stunden eine Polymerisation ein, welche der unter 2a beschriebenen ähnlich ist.

Durch Zusatz von Äther läßt sich die Polymerisation mit Trityl-Na mäßigen. Je nach Konzentration erhält man in 2–10 Minuten bei 0° C 20–50% eines körnigen bis flockigen Polymerisates, das sich in allen Eigenschaften von dem unter 2a beschriebenen unterscheidet.

3. Kationen-Polymerisation

a) mit Bortrifluorid-Ätherat

Mit Hydrochinon stabilisiertes Acrolein, dem man etwa 5% BF₃-Ätherat zusetzt, zeigt bei 20° C nach 2 Stdn. und bei 0° C nach 10 Stdn. starke Viskositätszunahme. Aus der klaren Lösung kann durch Zusatz von Äther ein weißes, flockiges Polymerisat ausgefällt werden. Bei längerem Stehen erstarrt das Reaktions-Gemisch zu einer festen, gelben Gallerte, die bei zu hohen Katalysator-Konzentrationen unter Selbsterwärmung verkohlt.

b) mit Schwefelsäure-Ätherat

Der Polymerisationsverlauf in Gegenwart von Schwefelsäure-Ätherat ähnelt dem mit Bortrifluorid-Ätherat. Das Reaktionsgemisch (Acrolein mit 2 Vol.-% Schwefelsäure-Ätherat) wird im Laufe einiger Stunden zunehmend viskos; durch Ausfällung stündlich entnommener Proben mit Äther kann man den Polymerisationsverlauf verfolgen. Bei Umsätzen über 50% entsteht ein Gel, das unter Umständen verkohlt.

c) mit Aluminiumbromid

Mit frisch dargestelltem AlBr₃ konnte in den verschiedensten Lösungsmitteln keine Polymerisation erzielt werden.

Die nach den geschilderten Methoden erhaltenen Polymerisate unterscheiden sich sehr stark bezüglich ihrer Löslichkeit, thermischen Beständigkeit usw. Es ist anzunehmen, daß diese Unterschiede strukturell bedingt sind und nicht nur auf eine Verschiedenheit der Molekulargewichte zurückzuführen sind. Nach eingehenden Vorversuchen wurden 4 Produkte ausgewählt und deren Herstellungsbedingungen und Eigenschaften

¹¹⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 608.

ten genauer untersucht. Als Vergleichssubstanz wurde das als Disacryl bezeichnete, ohne Zusatz eines Katalysators entstehende, Polyacrolein in die Untersuchung einbezogen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Polymerisationsansätze (siehe auch experimentellen Teil).

Tabelle 1. Polymerisations-Bedingungen für verschiedene Polyacroleine

Bezeichnung	Polymerisat.-Art	Acrolein	Lösungsmittel
A	kationisch	0,75 Mol	ohne
B	Redox	0,9 Mol	250 ccm Wasser
C	anionisch	0,75 Mol	ohne
D	radikalisch	0,75 Mol	50 ccm Benzol
E	spontan	30 Mol	ohne

Tabelle 1. Fortsetzung

Bezeichnung	Katalysator-Konzentration bez. auf Acrolein	Temp. in °C	Zeit	Umsatz in % (Rohprodukt)
A	2,65 Mol% BF ₃ -Ätherat	20	200 Min.	24
B	2,2 Mol% H ₂ O ₂ und 2,2 Mol% Fe ²⁺	20	35 Min.	23
C	4,8 · 10 ⁻³ Mol% K ₂ CO ₃	30	95 Min.	38
D	0,4 Mol% ADBN	50	24 Stdn.	16
E	ohne	20	55 Tage	10

Die Versuchs-Bedingungen wurden im Hinblick auf die erwünschten Löslichkeits-Eigenschaften und nicht auf die optimale Ausbeute gewählt.

Tabelle 2 zeigt das unterschiedliche, thermische Verhalten. Auf einer Kofler-Heizbank wurden in Temperatur-Intervallen von 20° C jeweils einige mg der scharf getrockneten Substanzen aufgelegt. Nach 1 Minute waren die in Spalte 3 eingetragenen Veränderungen festzustellen. Oberhalb der angegebenen Temperaturen bilden sich brenzlich bis stechend riechende Gase.

Tabelle 2. Thermisches Verhalten der Polyacroleine

Bezeichnung	Temperatur in °C	Veränderungen
A	220–240 260	weiße, zähe Schmelze beginnende Gelbfärbung
B	180–200	geht ohne zu sintern in ein gelbbraunes Pulver über
C	80–100 100	sintert farblose, zähe Schmelze
D	200–220	sintert und wird langsam gelb
E	210–230	sintert und wird gelb

In Tabelle 3 ist eine Auswahl von Lösungsmitteln aufgeführt; das unterschiedliche Lösungsverhalten der Polymerisate kommt klar zum Ausdruck. (Jeweils etwa 10 mg Substanz wurden mit 2 ccm Lösungsmittel versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen.) Überraschend ist die leichte Löslichkeit von B in verdünnten Alkalien (Natronlauge, Soda, auch Ammoniak). Keines der Polymerisate stimmt mit einem anderen in allen Löslichkeitseigenschaften überein. C ähnelt den von Gilbert und Donleavy beschriebenen Produkten.

Tabelle 3. Löslichkeit der polymeren Acroleine

Bezeichnung	A	B	C	D	E
Benzol	q	o	+	o	o
Nitrobenzol	+*)	o	+	o	o
Ameisensäure	+g	+g	+g	qg	og
Dimethylformamid	+	+**)	+**)	q	o
Pyridin	+*)	+*)	+*)	o	q
Dioxan	+**)	o	+**)	o	o
Essigester	+*)	o	+	o	o
Aceton	+**)	o	+**)	o	o
Äther	o	o	o	o	o
2 n Salzsäure	o	o	o	o	o
2 n Natronlauge	o	+***)	og	qg	qg
Calciumrhodanid in H ₂ O ..	q	o	o	o	o
Äthanol	o	o	+**)	o	o
n-Butanol	o	o	+	o	o
Glykolmonoäthyläther ...	+**)	o	+**)	o	o

+ : löslich; o : unlöslich; q : Quellung; g : Gelbfärbung.

*) mit Äther wieder fällbar; **) mit schwach angesäuertem Wasser wieder fällbar;

***) mit 2 n Salzsäure wieder fällbar.

Von den in Pyridin löslichen Polymerisaten wurde die spezifische Viskosität gemessen (Tab. 4). Während A und C sehr niedrige Viskositätszahlen haben, ist bei B $Z\eta$ etwa so groß, wie bei den bekannten Vinylpolymeren mittleren Molekulargewichtes.

Zur weiteren Charakterisierung der Polymeren wurden UR-Spektren aufgenommen¹²⁾ (Abb. 1) (Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21; jeweils 1 mg Substanz wurde mit 300 mg KBr zu einem Preßling von 1 mm Schichtdicke gepreßt. Produkt D ist sehr hart und läßt sich mit KBr schlecht zerreiben, wodurch ein trüber Preßling erhalten wurde).

¹²⁾ Für die Anfertigung der UR-Spektren und deren Deutung bin ich Herrn Dr. A. Henglein, Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie, Universität Köln, zu Dank verpflichtet.

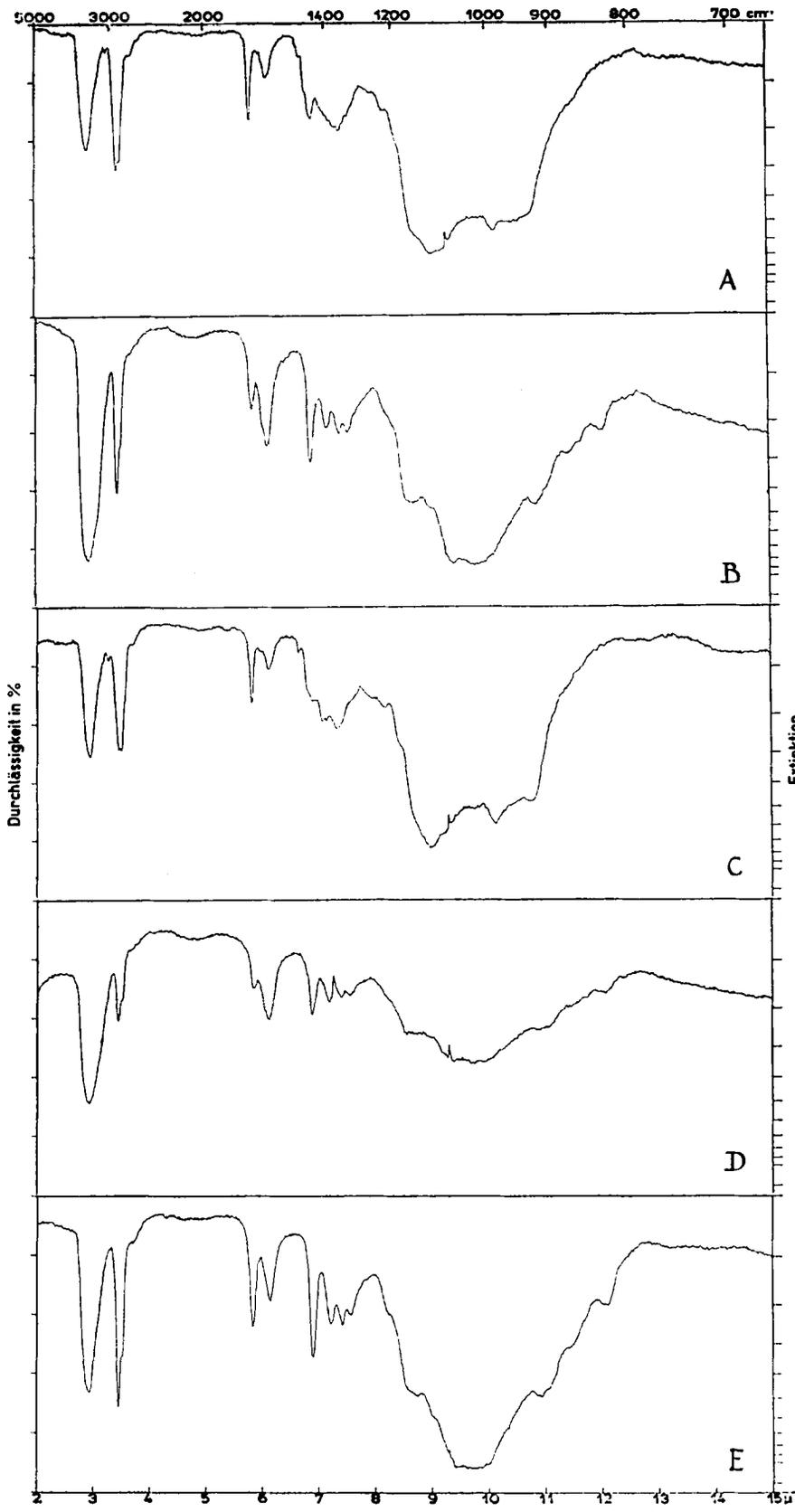


Abb. 1. Ultrarot-Spektren der polymeren Acroleine A—E.

Tabelle 4. Viskositätszahlen der polymeren Acroleine
(Lösungsmittel: Pyridin; $t_0 = 120,2$ sec.; Temperatur 20° C)

Bezeichnung	Konz. g/l	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	$Z\eta \cdot 10^2$
A	7,03	0,92	0,90
	5,15	0,94	
	3,51	0,90	
B	5,97	4,61	3,75
	4,08	4,30	
	2,38	4,08	
	2,04	4,12	
	1,19	3,85	
C	9,40	0,87	0,75
	4,70	0,70	
	3,49	0,81	

In allen Spektren fällt die starke Absorption zwischen 9 und 11μ auf. In diesem Wellenbereich erfolgt die UR-Absorption bekanntlich durch Skelettschwingungen der schweren Atome im Molekül (C, O usw.). Die große Intensität der Bande weist darauf hin, daß sie im wesentlichen durch die Absorption polarer Bindungen zustandekommt; auf Grund der analytischen Zusammensetzung der Polyacroleine kann es sich hierbei nur um ätherartige C–O–C-Bindungen handeln. Tatsächlich zeigen niedermolekulare Verbindungen mit der C–O–C-Gruppierung intensive Absorption in jenem Bereich¹³). Die auffällige Breite der Bande in den Spektren der Produkte A–E dürfte durch den makromolekularen Bau dieser Stoffe bedingt sein; Verbreiterungen von Absorptionsbanden im langwelligen Teil des UR-Spektrums werden ja bei vielen Polymeren beobachtet¹⁴). Die breite Absorptionsstelle zwischen 9 und 11μ weist mehrere Maxima auf, die vielleicht durch die gleichzeitige Anwesenheit verschiedenartiger Äthergruppen verursacht werden.

Die Banden zwischen $6,8$ und $7,5 \mu$ sind Deformationsschwingungen aliphatischer C–H-Bindungen zuzuordnen.

Die in den Spektren der Produkte A, C und E scharf ausgeprägte Absorption bei $5,8 \mu$ ist einer C=O-Gruppe zuzuordnen¹³). Sie ist auch in den Spektren von B und D vorhanden, wird aber hier durch die stärker hervortretende Bande bei $6,1 \mu$ teilweise verdeckt. Diese letztere Bande

¹³) L. J. Bellamy u. W. Brügel, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution“, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

¹⁴) Vgl. z. B. Spektrum 1b in R. Schulz, G. Renner, A. Henglein u. W. Kern, Makromolekulare Chem. **12** (1954) 22.

könnte durch den Wassergehalt der Proben verursacht sein. Die spezifische Extinktion der Carbonylgruppe ist bekanntlich sehr groß; da aber in allen Spektren die Extinktion der 5,8- μ -Bande verhältnismäßig gering ist, muß man schließen, daß nur wenige freie Aldehydgruppen vorliegen. Dies stimmt gut mit dem aus dem langwelligen Teil der Spektren gezogenen Schluß überein: offenbar liegen die meisten O-Atome in Form der bei 9–11 μ absorbierenden Äther-Gruppen vor.

Die Banden oberhalb 3 μ sind den Valenzschwingungen aliphatischer C–H-Bindungen zuzuordnen.

Die in allen Spektren auftretende Bande bei 2,9 μ ist einer OH-Gruppe zuzuordnen. Sie könnte verursacht sein durch absorbiertes oder inkludiertes Wasser. Wie sich aber zeigte, lassen sich auch bei schärfster Trocknung die Produkte nicht völlig wasserfrei erhalten. Sie nehmen nach der Trocknung innerhalb kurzer Zeit an der Luft wieder eine bestimmte Menge Wasser auf. Vielleicht rühren die OH-Banden auch von Aldehydhydrat-Gruppen ($-\text{CH}(\text{OH})_2$), glykosidischen oder alkoholischen OH-Gruppen her. Die besonders intensive OH-Bande im Spektrum von B läßt vermuten, daß unter den Bedingungen der Redox-Polymerisation eine teilweise Oxydation unter Bildung von Carboxylgruppen eingetreten ist; dies würde die Löslichkeit von B in verdünnter Natronlauge erklären. Eine vollständige Oxydation zu einer Polyacrylsäure kann jedoch durch Vergleichsspektren ausgeschlossen werden.

Die Spektren der Polyacroleine stimmen weitgehend mit dem Spektrum eines Polymethacroleins überein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Spektren der untersuchten Polyacroleine die charakteristischen Gruppen der Strukturformeln IV, V und VI erkennen lassen; jedoch ist eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Formel nicht möglich. Obgleich die 5 Produkte auf sehr verschiedene Weise hergestellt wurden und sich in verschiedenen Eigenschaften (Löslichkeit usw.) deutlich unterscheiden, besitzen sie doch weitgehend übereinstimmende Spektren.

Die Elementaranalysen gestalteten sich wegen der schon erwähnten Wasseraufnahme sehr schwierig. Trotz längerer Trocknung im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd konnten in keinem Fall die berechneten Werte erhalten werden. Der Kohlenstoffgehalt lag immer zu tief, der Wasserstoffgehalt zu hoch.

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse im Vergleich mit den von Redtenbacher und Gilbert angegebenen Werten.

Tabelle 5. Elementaranalysen polymerer Acroleine

Bezeichnung	polymerisiert mit	C %	H %	O %
$(C_3H_4O)_n$ ber.	—	64,27	7,19	28,54
Disacryl ¹⁾	spontan	61,15	7,46	31,39
Oxypolyaldehyd(II) ³⁾	Alkali	60,48	7,37	32,63
A	BF ₃ -Ätherat	62,86	7,94	29,20*
B	H ₂ O ₂ /Fe ^{II}	61,70	7,65	30,65*
C	K ₂ CO ₃	61,11	8,31	30,58*
D	ADBN	62,50	7,86	29,64*
E	spontan	62,17	7,46	30,37*

*) als Differenz berechnet.

Eine Erklärung für diese Abweichungen kann ebensowenig angegeben werden wie für die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften. Es ist anzunehmen, daß Produkte verschiedener Struktur vorliegen.

Die Reaktionsmöglichkeiten des Acroleins (Ringbildung, Aldolisierung, Disproportionierung, 1,2- und 1,4-Addition) sind so vielfältig, daß sicher neben der normalen Vinylpolymerisation auch andere Reaktionen ablaufen; durch die verschiedenen Polymerisationsbedingungen werden diese Reaktionen verschieden beeinflusst. Während die Produkte C, D und E den schon bekannten löslichen bzw. unlöslichen Umwandlungsprodukten des Acroleins entsprechen, stellen die Produkte A und B polymere Acroleine mit neuen Eigenschaften dar.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften sollen Rückschlüsse auf die Struktur der Polyacroleine ermöglichen.

Experimenteller Teil

Polyacrolein A

In einem Reaktionskolben (250 ccm; Rührer, Thermometer, Rückflußkühler, N₂-Zu- und Ableitung) werden 50 ccm unter N₂ frisch destilliertes Acrolein, 500 mg Hydrochinon und 2,5 ccm Bortrifluorid-Ätherat (Kp₇₆₀ 120° C) durch Außenkühlung auf 20° C gehalten. Durch Probeentnahme kann der Polymerisationsverlauf verfolgt werden. Nach 200 Minuten wird das Reaktionsgemisch in 500 ccm trockenen Äther eingetroppt, das flockige Polymerisat filtriert, gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; Ausbeute 12 g. Zur Reinigung werden 10 g in 40 ccm Pyridin eingetragen und 1–2 Std. gerührt; nach dem Abtrennen unlöslicher, stark gequollener Anteile wird mit 600 ccm Äther gefällt.

Polyacrolein B

Das Reaktionsgefäß (1-Liter-Kolben; Thermometer, Rührer, Tropftrichter, N_2 -Zu- und Ableitung) wird mit 250 ccm ausgekochtem Wasser beschickt; man leitet 1 Stde. einen kräftigen N_2 -Strom hindurch, gibt 2,2 ccm Perhydrol und 60 ccm unter Reinstickstoff destilliertes Acrolein dazu. Unter sehr kräftigem Rühren wird im Laufe einer halben Stunde eine Lösung von 7,8 g Fe^{II} -Ammonsulfat in 150 ccm Wasser zugetropft, wobei die Temperatur auf 20° C gehalten wird. Man rührt noch 15 Min., versetzt mit 100 ccm Wasser, filtriert das gelbliche, flockige Produkt und wäscht mit angesäuertem Wasser, bis das Filtrat frei von Fe^{3+} - und SO_4 -Ionen ist. Der Niederschlag wird nochmals mehrere Stunden mit Wasser digeriert, filtriert und getrocknet; Ausbeute 14 g. 7 g des trockenen Rohproduktes werden mit 100 ccm Pyridin mehrere Stunden geschüttelt, das Unlösliche abzentrifugiert und die Lösung in 1200 ccm Äther eingetroppt.

Polyacrolein C¹⁵)

In einem Reaktionskolben (250 ccm; Rührer, Rückflußkühler, Thermometer) gibt man 50 ccm stabilisiertes Acrolein, 0,5 ccm einer Lösung von 32 mg Ameisensäure in 100 ccm Methanol und 5 ccm einer Lösung von 100 mg Kaliumcarbonat in 100 ccm Methanol. Bei 30° C wird 95 Min. gerührt und die viskose Lösung in 1 Liter Wasser eingegossen. Die ausfallende, zähe Schmiere wird in 100 ccm Dioxan gelöst und diese Lösung mittels einer Düse¹⁶⁾ in 1,5 l Wasser eingesprüht. Der jetzt feinflockige Niederschlag wird wieder in 200 ccm Dioxan gelöst und nochmals in 4 l Wasser eingesprüht. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erhält man etwa 15 g eines feinflockigen Pulvers.

Polyacrolein D

2 Schlenk-Gefäße (100 ccm) werden unter vollkommenem Luftausschluß mit je 250 mg Azoisobuttersäurenitril, 25 ccm Benzol und 25 ccm frisch unter Reinstickstoff destilliertem Acrolein gefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen. Nach 25 Stdn. bei 50° C hat sich eine kautschukartige, glasig gequollene Masse gebildet, die beim Digerieren mit Äther erhärtet. Sie wird in einer gekühlten Reibschale unter Äther zerkleinert und 24 Stdn. mit Äther digeriert bis der Geruch des Acroleins verschwunden ist; insgesamt ergeben sich etwa 7 g.

Polyacrolein E (Disacryl)

2 l durch Destillation unter Stickstoff gereinigtes und entstabilisiertes Acrolein werden 6–8 Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es ist zweckmäßig, täglich einmal kräftig umzuschütteln, damit sich das ausscheidende, sehr feinflockige Polymere gut zusammenballt und sich nicht als schmieriger Belag an der Glaswand absetzt. Nach dem Filtrieren des Polymeren und Auswaschen mit Benzol wird im Soxhlet mit Äther extrahiert (1–2 Tage). Um das ausgewaschene Monomere zu binden, wird dem Äther festes KOH zugesetzt. Schließlich wird über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Herrn Prof. Dr. W. Kern, der diese Untersuchungen anregte, danke ich für stete Förderung und wertvolle Ratschläge.

Der Degussa, Frankfurt/Main und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁵⁾ Der Ansatz entspricht der Vorschrift des DRP 751884, Degussa; die Polymerisation wird aber unterhalb 50% Umsatz abgebrochen.

¹⁶⁾ R. Schulz u. A. Sabel, Makromolekulare Chem. 14 (1954) 115.