

Die Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester*

Von H. JANSSEN

Chemische Werke Witten (BRD)

Ungesättigte Polyester sind bekanntlich Polykondensationsprodukte aus

Äthylen- α,β -dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten und mehrwertigen Alkoholen.

Bei Verwendung bifunktionaler Alkohole resultieren kettenförmig aufgebaute lineare ungesättigte Polyester, die man im einfachsten Falle durch folgende Schemaformel charakterisieren kann:



Für technische Anwendungszwecke wird zur Modifizierung der Eigenschaften der sogenannten ungesättigten Polyesterharze, der Kopolymerisate dieser ungesättigten Polyester mit Vinyl-, Allyl- oder Acrylmonomeren, ein Teil der ungesättigten durch gesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren ersetzt.

Als ungesättigte Dicarbonsäure wird bevorzugt Maleinsäure in Form ihres Anhydrids eingesetzt. Weniger üblich ist die Verwendung der stereoisomeren Fumarsäure oder methylsubstituierter Äthylen- α,β -dicarbonsäuren wie Citraconsäure und Mesaconsäure. Erstmals wurde von Y. TSUZUCKI¹ die Vermutung geäußert, daß

unter den Bedingungen der Polyesterherstellung – also üblicherweise Schmelzkondensation, in Ausnahmefällen azeotrop in einem inerten Lösungsmittel – während der Polykondensation eine Umlagerung der Maleinsäure- in die Fumarsäurekonfiguration, also eine *cis-trans*-Isomerisierung erfolgt.

Über das Ausmaß dieser Isomerisierung sind die in der Zwischenzeit bekanntgewordenen Literaturangaben widersprechend. Einige Autoren behaupten, daß die Isomerisierung unter den Bedingungen der Schmelzkondensation immer vollständig verläuft^{2,3}, während andere der Ansicht sind, daß dies nicht zu verallgemeinern ist⁴⁻⁸.

Mittels einer im wesentlichen von J. VOIGT (5, s. hierzu auch 15, 16) entwickelten polarographischen Methode zur Bestimmung des Isomerisierungsgrades wurden zunächst einige Untersuchungen über die Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der chemischen Zusammensetzung ungesättigter Polyester durchgeführt.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

¹ Y. TSUZUCKI, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 10 (1935) 17.

² S. S. FEUER, T. E. BOCKSTAHLER, C. A. BROWN und J. ROSENTHAL, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1643.

³ B. T. HAYES, W. J. READ und L. H. VAUGHAN, *Chem. & Ind.* 1957, 1165.

⁴ T. AKITA und S. OISHI, *Bull. Soc. Chem. Ind. (Japan)* 55 (1955) 315.

⁵ J. VOIGT, *Plaste u. Kautschuk* 4 (1957) 3.

⁶ V. ZVONÁŘ und A. ŠTERNŠCHUSS, *Plaste u. Kautschuk* 7 (1960) 228.

⁷ M. CHIANG und E. G. BOBALEK, *Off. Dig.* 1959, 1287.

⁸ J. V. SZMERCSÁNYI, K. M. GRÉGER und E. M. BÖDI, *J. Polymer Sci.* 53 (1961) 244.

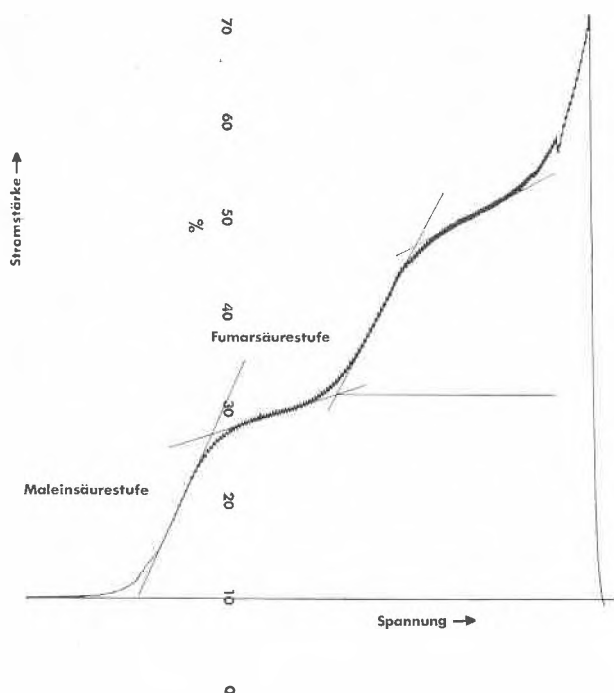


Abb. 1. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 44%

Abb. 1 zeigt die polarographische Aufnahme eines Polyester-Hydrolysates; die Bestimmung des Isomerisierungsgrades setzt die Verseifung des Polyesters voraus. In der resultierenden Stromspannungskurve liegt das Halbstufenpotential der Maleinsäure bei $-1,36$ V, das

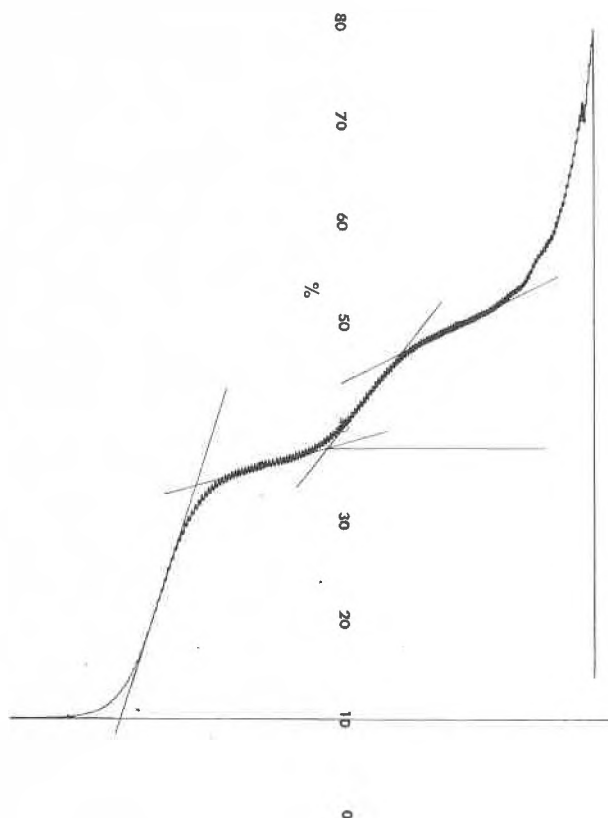


Abb. 3. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 27%

der Fumarsäure bei $-1,60$ V gegen die gesättigte Kalomelektrode, vorausgesetzt, daß bestimmte sonstige Bedingungen eingehalten werden^{5, 16}. Aus den graphisch ermittelten Stufenhöhen lassen sich anhand von Eichkurven die Malein- und Fumarsäuremengen und somit der Isomerisierungsgrad berechnen. Abb. 1 liegt ein Polyester mit mittlerem Isomerisierungsgrad zugrunde, wie man aus den ungefähr gleichen Stufenhöhen von Malein- und Fumarsäure schon qualitativ erkennt; Abb. 2 zeigt einen Polyester mit hohem Isomerisierungsgrad, also große Fumarsäure- und kleine Maleinsäurestufe, und Abb. 3 einen Polyester mit niedrigem Isomerisierungsgrad, d. h. große Maleinsäure- und kleine Fumarsäurestufe.

Bezüglich der Abhängigkeit des Isomerisierungsgrades von der chemischen Zusammensetzung wurde festgestellt, daß die höchsten Isomerisierungsgrade Polyester aus Diolen mit benachbarten (1,2) OH-Gruppen aufweisen.

So wurde bei Polyestern aus Propandiol-1,2, Butandiol-1,2 und Butandiol-2,3 mit durchschnittlich 95% fast vollständige Isomerisierung nachgewiesen. Bei Einsatz von 1,3-Diolen, wie z. B. Butandiol-1,3, resultieren unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen mittlere Isomerisierungsgrade, während Polyester aus diprimären Diolen mittlere bis niedrige Isomerisierungsgrade aufweisen. Mit steigender Kettenlänge des Diols nimmt in dem letztgenannten Falle der Isomerisierungsgrad ab, strebt jedoch einem Grenzwert zu.

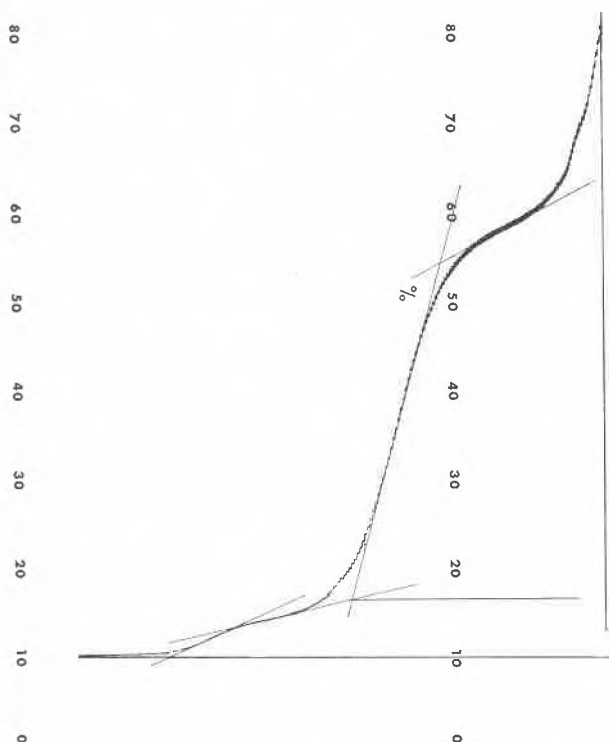


Abb. 2. Polarogramm eines Maleinsäurepolyester-Hydrolysates.
Isomerisierungsgrad: 90%

Polyester aus Äthandiol-1,2 zeigten durchschnittliche Isomerisierungsgrade von 65%, solche aus Propandiol-1,3 38%, aus Butandiol-1,4 30%, aus Hexandiol-1,6 25% und aus Decandiol-1,10 20%. Allgemein kann man sagen, daß 1,2-Diole höhere Isomerisierungsgrade bewirken als 1,3-Diole, diese wiederum höhere als 1,4-Diole. Also z. B. Butandiol-2,3 > Butandiol-1,3, > Butandiol-1,4. Außerdem ist ersichtlich, daß sekundäre Diole höhere Isomerisierungsgrade bewirken als vergleichbare primäre Diole, also z. B. Butandiol-2,3 > Propandiol-1,3.

Modifizierung der Polyester mit gesättigten Dicarbonsäuren bewirkt im Falle der Adipinsäure keine merkliche Änderung, bei Phthalsäure dagegen eine beträchtliche Erhöhung des Isomerisierungsgrades, z. B. bei niedrig isomerisierten Hexandiol-1,6-Polyestern von durchschnittlich 25 auf 45%.

Als Erklärungsmöglichkeit für die geschilderten Gesetzmäßigkeiten kann teilweise die von der Maleinsäure her bekannte Erscheinung der säurekatalysierten Umwandlung in Fumarsäure, die auch bei der *cis-trans*-Isomerisierung ungesättigter Polyester möglich ist, herangezogen werden. *o*-Phthalsäure als verhältnismäßig starke organische Säure bewirkt eine höhere Isomerisierung als die schwächeren aliphatischen Dicarbonsäuren; bei der sehr schwachen Adipinsäure ist kein Effekt mehr ersichtlich. Auch die Tatsache, daß der Isomerisierungsgrad bei Einsatz diprimärer Diole mit steigender Kettenlänge des Diols abnimmt, kann mit der abnehmenden H_3O^+ -Ionenkonzentration im Ansatzgemisch erklärt werden.

Nicht zu klären sind nach dieser Anschauung die geschilderten Unterschiede zwischen 1,2, 1,3 und 1,4-Diolen gleichen Molekulargewichtes. Denn bei Butandiol-2,3 Butandiol-1,3 und Butandiol-1,4 ist die H_3O^+ -Ionenkonzentration in allen Fällen gleich. Die bei Diolen mit sekundären OH-Gruppen möglichen Anlagerungsreaktionen⁹ können hier eventuell das Bild verfälschen. Eine grundsätzlich andere Deutungsmöglichkeit geben SZMERCSÁNYI und Mitarbeiter⁸, die den unterschiedlichen Einfluß verschiedener Diole und Dicarbonsäuren auf stereochemische Effekte zurückführen. Diese Ergebnisse, die im allgemeinen in Einklang stehen mit den von T. AKITA und S. OISHI⁴, V. SZMERCSÁNYI und Mitarbeitern⁸ und neuerdings von L. G. CURTIS und Mitarbeitern¹⁰ bekanntgewordenen Beobachtungen zeigen deutlich, daß die Isomerisierung keineswegs immer vollständig verläuft. Auch ist noch zu bemerken, daß die ebenfalls von einigen Autoren^{2,3} geäußerte Ansicht, daß die Isomerisierung reversibel ist, unseren Versuchen zufolge nicht zutrifft. Bei einer umfangreichen Versuchsreihe von Fumarsäure-Polyestern konnten in keinem Falle auch nur Spuren von *cis*-konfigurierten Doppelbindungen nachgewiesen werden. Es kann daher mit Sicherheit

behauptet werden, daß unter den Bedingungen der Polyester-Herstellung keine *trans-cis*-Isomerisierung stattfindet, was bei den bekannten Versuchsbedingungen auch verständlich ist.

Bei niedrig isomerisierten Maleinsäurepolyestern ist nun aus später genannten Gründen eine nachträgliche Erhöhung des Isomerisierungsgrades oder noch besser eine Vervollständigung der Isomerisierung während des Herstellprozesses erstrebenswert. Eine nachträgliche katalytische Isomerisierung wurde erstmals von G. BIER¹¹ an einem Maleinsäure-Decandiol-1,10-Polyester mit Brom durchgeführt. H. BATZER und B. MOHR¹² haben später die günstigsten Umlagerungsbedingungen bei gleichzeitiger Lichteinwirkung untersucht.

H. WILLERSINN¹³ beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung mittels Jod; eine genauere Bestimmung des Isomerisierungsgrades erfolgte zwar nicht, jedoch bewirkt Jod bekanntlich vollständige Umwandlung von Maleinsäure und Maleinsäureestern in Fumarsäure bzw. Fumarsäureester.

K. HAMANN und Mitarbeiter¹⁴ führten Untersuchungen über die katalytische Isomerisierung linearer Maleinsäurepolyester mit Schwefel durch.

Wir haben nun gefunden, daß eine Erhöhung des Isomerisierungsgrades während der Polyesterkondensation besonders vorteilhaft gelingt, wenn man dem Reaktionsgemisch zyklische sekundäre Amine, vorzugsweise Piperidin und dessen Abkömmlinge, in katalytischen Mengen zusetzt. Es zeigte sich, daß das Ausmaß der Isomerisierung abhängig von Art und Menge des eingesetzten Katalysators ist.

Piperidin, 3-Methylpiperidin und 4-Methylpiperidin bewirken bei Zusatz von 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangssubstanzen, fast vollständige Isomerisierung, also z. B. bei unter gleichen Bedingungen hergestellten Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Hexandiol-1,6, die bei der Schmelzkondensation ohne Katalysator zu etwa 25% isomerisieren. Von den direkten Piperidin-Derivaten bewirkt 2-Methylpiperidin überraschend nur noch einen Isomerisierungsgrad von 70% und 2,6-Dimethylpiperidin von 46%.

Bei zyklischen sekundären Aminen mit ankondensierten aromatischen oder cycloaliphatischen Ringen bewirkt Tetrahydroisochinolin mit 86% einen verhältnismäßig hohen Isomerisierungsgrad, Dekahydrochinolin mit 51% einen mittleren, Tetrahydrochinolin und Tetrahydrochinaldin niedrige Isomerisierungsgrade, d. h. keine nennenswerte Erhöhung gegenüber nichtkatalysierten Ansätzen.

Wir nehmen an, daß sterische Gründe für diese Unterschiede verantwortlich sind. Je geringer der Abstand der Methylgruppen in den Methylpiperidinen vom Stickstoff

⁹ S. KNÖDLER, W. FUNKE und K. HAMANN, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 212.

¹⁰ L. G. CURTIS, D. L. EDWARDS, R. M. SIMON, P. J. TRENT und P. T. VON BRAMER, Privatmitteilung.

¹¹ G. BIER, *Makromol. Chem.* 4 (1949) 41.

¹² H. BATZER und B. MOHR, *Makromol. Chem.* 8 (1952) 217.

¹³ H. WILLERSINN, *Das* 1113087.

¹⁴ K. HAMANN, *Bericht des Forschungsinstitutes für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart*, Nr. 5, S. 82.

ist, um so stärker wird die zur Isomerisierung erforderliche Anlagerung an die Maleinsäuredoppelbindung sterisch behindert. Deswegen der Abfall von 2-Methylpiperidin gegenüber 3- und 4-Methylpiperidin, bei denen die Methylgruppe sterisch nicht mehr hindert. Entsprechend zeigt 2,6-Dimethylpiperidin nur noch geringe katalytische Wirksamkeit wegen der zwei zum Stickstoff α -ständigen Methylgruppen.

Ankondensierte aromatische oder cycloaliphatische Ringe behindern die Anlagerung, je nach Lage des Stickstoffs und weiterer Substituenten, verschieden stark. So ist z. B. die sterische Hinderung für die Anlagerung des Stickstoffs bei Tetrahydrochinaldin wegen des direkt benachbarten Benzolringes und der Methylgruppe stärker als bei Tetrahydroisochinolin; der Benzolring in Tetrahydrochinolin übt eine stärkere sterische Hinderung aus als der Cyclohexanring im Dekahydrochinolin.

Ausgehend von gleichartigen Komponenten, die, in konstanten Molverhältnissen eingesetzt, auf dieselben Säurezahlen kondensiert werden, lassen sich somit durch Auswahl dieser zyklischen sekundären Amine bezüglich Art und Menge Polyester gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen mittleren Molekulargewichtes – aber zumindestens zwischen etwa 20 bzw. 25% und etwa 95% – beliebiger Isomerisierungsgrade herstellen.

Aus Tabelle 1 ist außerdem ersichtlich, daß die Veresterung der Ausgangsstoffe durch einige Isomerisierungskatalysatoren auch beträchtlich beschleunigt wird, maximal auf $\frac{1}{3}$ der ohne Katalysatoren erforderlichen Zeit. Der Isomerisierungsgrad dieser in Schmelzkondensation ohne Katalysator hergestellten Maleinsäureanhydrid-Hexandiol-1,6-Polyester beträgt etwa 27%. Bei Anwendung der azeotropen Kondensation können diese Werte noch erniedrigt werden, so daß sich die Variationsbreite des Verfahrens vergrößert. Die Darstellung reiner Maleinsäurepolyester ist bisher allerdings nicht gelungen.

Die Eigenschaften dieser Polyester erstrecken sich nun in Abhängigkeit vom Isomerisierungsgrad über einen überraschend großen Bereich. Die ohne Katalysator hergestellten Hexandiol-1,6-Polyester sind klare, hoch-

viskose Flüssigkeiten. Ab Isomerisierungsgraden von etwa 30% ist beginnende Kristallisation zu beobachten, die sich bei weiterer Erhöhung des Isomerisierungsgrades erheblich verstärkt. Bei Isomerisierungsgraden von etwa 40% liegen bei Zimmertemperatur bereits weiße, pastenförmige Stoffe, bei etwa 60prozentiger Isomerisierung hartwachsähnliche Feststoffe vor, die bei weiterer Erhöhung bis zum reinen Fumarsäurepolyester beträchtliche Härte und Erweichungspunkte von etwa 100°C erreichen.

Modifizierung des obengenannten Systems mit Adipinsäure ergibt im Prinzip das gleiche, allerdings deutlich zu geringeren Härten, niedrigeren Erweichungspunkten und niedrigeren Viskositäten hin verschobene Bild.

Auch bei Polyestern aus Maleinsäureanhydrid und Butandiol-1,4, die zur Erniedrigung der Reaktivität mit Adipinsäure modifiziert wurden, zeigen sich ähnliche Verhältnisse; diese können allerdings durch die bevorzugt in Gegenwart von Säureanhydriden auftretende Tetrahydrofuranbildung kompliziert werden.

Bei den linearen ungesättigten Polyestern gleicher chemischer Zusammensetzung und annähernd gleichen Molekulargewichtes steigen also mit zunehmendem Isomerisierungsgrad Erweichungspunkt, Viskosität und Härte. Dagegen ist abnehmende Mischbarkeit mit Styrol und organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Aceton, zu beobachten.

Die Ursache für diese Eigenschaftunterschiede dürfte in der mit steigendem Isomerisierungsgrad aufgrund des größer werdenden Anteils der symmetrischen *trans*-Konfiguration zunehmendem Kristallinität zu suchen sein.

Solche kristallinen Polyester höherer Isomerisierungsgrade sind wegen ihrer Zermahlbarkeit interessant im Hinblick auf die Herstellung rieselfähiger Polyesterpreßmassen. Diese werden bevorzugt aus Festharzen in granulierter Form, Vinyl- oder Allyl-Monomeren, mineralischen Füllstoffen, kurzgeschnittenen Glasfasern, peroxydischen Katalysatoren, gegebenenfalls Farbstoffen und Inhibitoren angefertigt. Wegen ihrer bequemen Dosierbarkeit und ihrer guten dielektrischen Eigenschaften erlangen sie neuerdings, vorzugsweise für kleinere,

Tabelle 1. Zyklische sekundäre Amine als Isomerisierungskatalysatoren für Maleinsäurepolyester

Katalysator	Konzentration des Katalysators (Gew.-%, bezogen auf Ausgangs- substanzen)	Kondensationszeit bei 180°C (Std.)	Säurezahl	Isomerisierungsgrad (%)
Piperidin	0,50	3	21,2	93,2
Piperidin	0,04	10	27,8	77,6
Piperidin	0,01	9½	21,8	30,5
2-Methylpiperidin	0,5	5	19,7	70,0
3-Methylpiperidin	0,5	4¼	20,2	93,6
4-Methylpiperidin	0,5	3	23,1	94,0
2,6-Dimethylpiperidin	0,5	5	20,7	46,1
Tetrahydroisochinolin	0,5	8	23,1	85,6
Tetrahydrochinolin	0,5	5½	20,4	31,9
Dekahydrochinolin	0,5	6½	20,0	51,4
Tetrahydrochinaldin	0,5	8	20,5	32,2
Blindversuch		9	21,6	26,6
Blindversuch		9¼	22,0	26,8

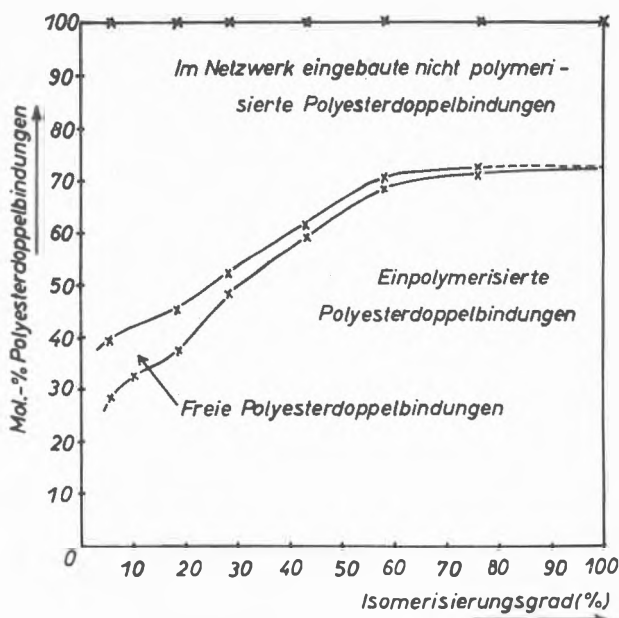


Abb. 4. Bilanz der Polyesterdoppelbindungen

serienmäßig anzufertigende Teile in der Elektroindustrie, steigende Bedeutung.

Aus den erwähnten niedriger isomerisierten, wachsartigen bis flüssigen Polyestern können bei gleicher Füllstoff- und Monomerenzusammensetzung kittartige Polyesterpreßmassen mit je nach Isomerisierungsgrad unterschiedlichen Konsistenzen hergestellt werden.

Auf den schon fast klassischen Einsatzgebieten für Polyesterharze sind technisch interessant weniger die Eigenschaften dieser linearen ungesättigten Polyester, die als solche kaum verwendet werden, als vielmehr die der anfangs erwähnten Kopolymerisate mit vorzugsweise Styrol.

Trans-konfigurierte Doppelbindungen sind aus sterischen Gründen besser zur Kopolymerisation befähigt als *cis*-konfigurierte. Wie zusammen mit K. HAMANN und W. FUNKE^{15, 16} mittels einer hydrolytischen Abbau-

methode nachgewiesen werden konnte, steigt daher die Vernetzungsdichte solcher ungesättigter Polyesterharze bei Kopolymerisation mit Styrol.

Abb. 4 zeigt eine sogenannte Bilanz der Polyesterdoppelbindungen in Abhängigkeit vom Isomerisierungsgrad.

Aus dem Diagramm ist schon ersichtlich, daß der Einfluß des Isomerisierungsgrades auf die Eigenschaften der Produkte erheblich sein muß. Wir haben dann auch festgestellt, daß z. B. Härte, Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul mit steigendem Isomerisierungsgrad zu-, während Schlag- und Kerbschlagzähigkeit abnehmen. Außerdem wird mit steigendem Isomerisierungsgrad die Quellbarkeit in organischen Lösungsmitteln geringer.

Diese Ergebnisse stehen im Prinzip im Einklang mit Aussagen anderer Autoren¹⁷, die die Eigenschaften von aus Malein- und Fumarsäure hergestellten Polyestern ohne Kenntnis des Isomerisierungsgrades der Ester miteinander verglichen haben.

Neben den schon bekannten Methoden bietet also die Variierung des Isomerisierungsgrades durch sinnvollen Einsatz unterschiedlich wirksamer Isomerisierungskatalysatoren eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften dieser bedeutenden Kunstharzgruppe nach Maß zu variieren.

Allgemein muß jedoch gesagt werden, daß es für technische Einsatzgebiete wahrscheinlich erstrebenswerter ist, einen möglichst hohen Isomerisierungsgrad zu erreichen, d. h. also, abgesehen von Kombinationen, die bereits unter den Herstellungsbedingungen praktisch vollständig isomerisieren, stark wirksame Isomerisierungskatalysatoren zuzusetzen bzw. gleich von Fumarsäure auszugehen. Diese Forderung wird weniger wegen des direkten Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften, als vielmehr wegen der nicht einpolymerisierten, bevorzugt *cis*-konfigurierten Doppelbindungen gestellt, die vielleicht die Ursache vieler Alterungsvorgänge sind.

¹⁵ W. FUNKE und H. JANSSEN, *Makromol. Chem.* 50 (1961) 188.

¹⁶ H. JANSSEN, Dissertation, Stuttgart 1962.

¹⁷ R. E. PARK, R. M. JOHNSTON, A. P. JESENKY und R. CATHER, *SPE Techn. Papers* 7, 17th Ann. Techn. Conf. Jan. 1961.