

## Kunststoffadditive

### 3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

### II. Katalysatoren, Inhibitoren und Regler der Polymerisation

## Über Keto-Enol-Tautomere als Polymerisationsinitiatoren\*

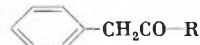
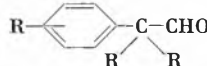
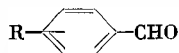
Von H. HOPFF und E. K. KLEINER\*\*

Technisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Wird bei der Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen Phenyläthylenglykol als Alkoholkomponente eingesetzt, so erfolgt bei der Schmelzkondensation nach unseren Untersuchungen eine teilweise Umlagerung des Phenyläthylenglykols in Phenylacetaldehyd. Werden die Polyesterharze in Styrol gelöst, so erfolgt trotz Zugabe von Hydrochinon auf Grund der polymerisationsanregenden Wirkung des gebildeten Phenylacetaldehyds Gelierung<sup>1</sup>. Diese unerwartete Initiatorwirkung des Phenylacetaldehyds sowie die Feststellung, daß bei der Härtung von handelsüblichen Polyester-Styrol-Lösungen Polymerisate mit zum Teil verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten wurden, hat uns veranlaßt, ausgehend von Phenylacetaldehyd strukturverwandte Verbindungen auf deren Initiatorwirkung hin zu untersuchen<sup>2</sup>.

Aliphatische und aromatische Aldehyde,  $\alpha$ -disubstituierte Phenylacetaldehyde, Phenyllessigsäure, deren Ester, Amid und Chlorid zeigen keine Initiatorwirkung. Wie Phenylacetaldehyd hingegen wirken die kern- und  $\alpha$ -monosubstituierten  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen I, II und III sowie die Amide IV und V, wobei allerdings zwischen den einzelnen Initiatorgruppen beträchtliche Aktivitätsunterschiede festgestellt werden können (Formelbild 1).

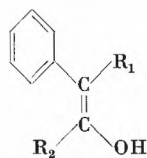
R-CHO



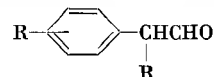
R = -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

-OH, -Cl

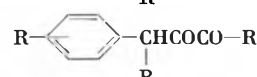
Nichtwirksame Verbindungen



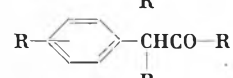
cis-Enol



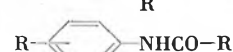
I



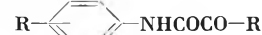
II



III

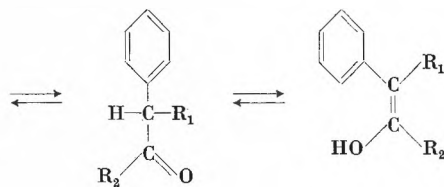


IV



V

Initiatoren



Formelbild 1

An  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen, deren tautomere Formen isoliert werden können, kann gezeigt werden, daß die Enolisomeren die wirksamen Verbindungen darstellen. Dabei zeigen die offenen *trans*-Enole gegenüber *cis*-Enolchelaten etwas höhere Aktivität<sup>3</sup>. Desgleichen

\* 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.

\*\* Gegenwärtige Adresse: Geigy Chemical Corporation, Ardsley, New York.

<sup>1</sup> E. K. KLEINER, Teil der Dissertation, ETH, Zürich 1961.

<sup>2</sup> H. HOPFF und E. K. KLEINER, *Chimia* 16 (1962) 130.

<sup>3</sup> Als *cis*-Enol wird diejenige Form bezeichnet, welche in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe den Substituenten R<sub>1</sub> trägt.

sind in der Ketoform vorliegende  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen um so wirksamere Initiatoren, je größer deren Enolisierungstendenz ist. Die Initiatorwirkung der aromatisch substituierten Enole beruht darauf, daß diese äußerst leicht peroxygeniert<sup>4</sup> werden unter Bildung von Ketohydroperoxyden, welche die Radikalpolymerisation auslösen<sup>5</sup>. Da die Enolisomeren die der Peroxygenierung zugänglichen Tautomeren darstellen, wird die Initiatoraktivität in dem Maße erhöht, wie die Enolisierungstendenz der  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen durch die Substituenten  $R_1$  bis  $R_3$  erhöht wird. So führt die Substitution eines Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch Elektronenakzeptoren wie Keto-, Ester- und Cyanogruppen infolge der resonanzstabilisierenden Wirkung auf die enolische Doppelbindung zu sehr aktiven Initiatoren, während durch die Zurückdrängung der Enolisierung durch  $\alpha$ -Substituenten auch die Initiatoraktivität herabgesetzt wird<sup>6</sup>. Durch Substitution des Aldehydwasserstoffs im Phenylacetaldehyd durch Carbonylgruppen wird die Enolisierungstendenz erhöht, durch Alkyl- und Arylreste verringert und dadurch die Initiatoraktivität herauf- oder herabgesetzt<sup>7</sup>. Benzylketone (III) besitzen deshalb gegenüber den Phenylacetaldehyden (I) und den Benzylidketoverbindungen (II) bedeutend geringere Aktivität. Ebenso verringern Kernsubstituenten, welche als Elektronendonatoren die Aktivität des Wasserstoffs am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom herabsetzen, die Initiatoraktivität.

#### $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren für die Kopolymerisation von ungesättigten Polyesterharzen mit Styrol

Da in der Polyester-Styrol-Lösung einerseits die Enolisierung von  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen, welche zur Chelatbildung fähig sind, dank der hohen desmotropen Konstanten des Styrols verstärkt und die Keto-Enol-Umlagerung durch die H-Ionen beschleunigt wird<sup>8</sup>, andererseits der Zerfall auch der stabileren tertiären Hydroperoxyde<sup>9</sup> durch das saure Polyesterharz stark katalysiert wird, sind  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen insbesondere für die Polyesterhärtung von Interesse.

<sup>4</sup> Als Peroxygenierung wird die Einwirkung von Luftsaurestoff auf organische Verbindungen unter Bildung von Peroxyden bezeichnet; vgl. A. RIECHE, E. SCHMITZ und M. SCHULZ, *Z. Chem.* 3 (1963) 443. A. RIECHE, *Kunststoffe* 54 (1964) 428.

<sup>5</sup> E. P. KOHLER, *Amer. Chem. J.* 36 (1906) 177, 529, 37 (1907) 369. E. P. KOHLER und R. B. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 887. R. C. FUSON, E. W. MAYNERT und W. Y. SHENK, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1939. R. C. FUSON, B. C. MCKUSICK und F. W. SPANGLER, *ibid.* 67 (1945) 597; vgl. aber J. RIGAUDY, *C. R. Heb. Séances Acad. Sci.* 226 (1948) 1993. R. C. FUSON und H. L. JACKSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1637.

<sup>6</sup> H. HENECKA, *Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg 1950, S. 15, 18, 24 und 41.

<sup>7</sup> S. FORSÉN und M. NILSSON, *Ark. Kemi* 19 (1962) 569.

<sup>8</sup> Siehe <sup>6</sup>, S. 7, 12 und 41.

<sup>9</sup> HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band VIII/III, Verlag Thieme, Stuttgart 1952, S. 66. C. WALLING, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley & Sons, London 1957, S. 503.

#### Phenylacetaldehyd-Initiatoren (I)

Auf Grund von Untersuchungen der Halbacetalbildung von Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und 4-Methylphenylacetaldehyd sowie der Trimerisierung von Phenylacetaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff schließt MÜLLER<sup>10</sup> auf die Existenz der Enolautomeren dieser Aldehyde. Wir haben mit Kernresonanzspektren festgestellt, daß Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und Diphenylacetaldehyd in reiner Ketoform vorliegen (Abb. 1 a bis c)<sup>11, 12</sup>.

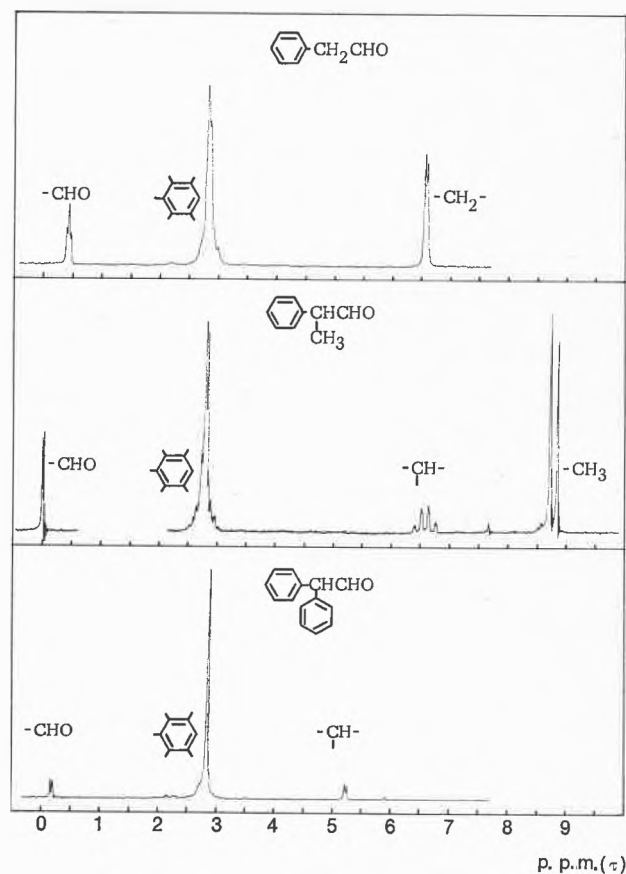


Abb. 1 a bis c. NMR-Spektren von Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd und Diphenylacetaldehyd

Phenylacetaldehyd zeigt ein Triplet bei 0,62 p.p.m. (1 H), ein nicht aufgelöstes Multipllett bei 2,92 p.p.m. (5 H) und ein Dublett bei 6,71 p.p.m. (2 H), welche der Formyl-, Phenyl- und Methylengruppe zugeordnet werden müssen.

Hydratropaaldehyd zeigt ein Dublett bei 0,40 p.p.m. (1 H), ein Multipllett bei 2,75 p.p.m. (5 H), ein Quadru-

<sup>10</sup> A. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 1231, 19 (1936) 225; *Fette u. Seifen* 53 (1951) 221.

<sup>11</sup> Wir danken Herrn Dr. J. SCHULZE, Geigy Chemical Corp., Ardsley-New York, für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

<sup>12</sup> Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer ohne Lösungsmittel bei 30°C aufgenommen. Als interne Referenz wurde TMS benützt. Die beigefügten Zahlen (z.B. 1 H) betreffen die durch elektronische Integration ermittelte, auf- bzw. abgerundete ganzzahlige Protonenzahl des betreffenden Signals.

plett bei 6,52 p.p.m. (1 H) und ein Dublett bei 8,71 p.p.m. (3 H), welche der Formyl-, Phenyl-, Methin- und Methylgruppe zugeordnet werden müssen. Das schwache Signal bei 7,6 p.p.m. stammt von Spuren des Enol-tautomeren (vgl. Abb. 2).

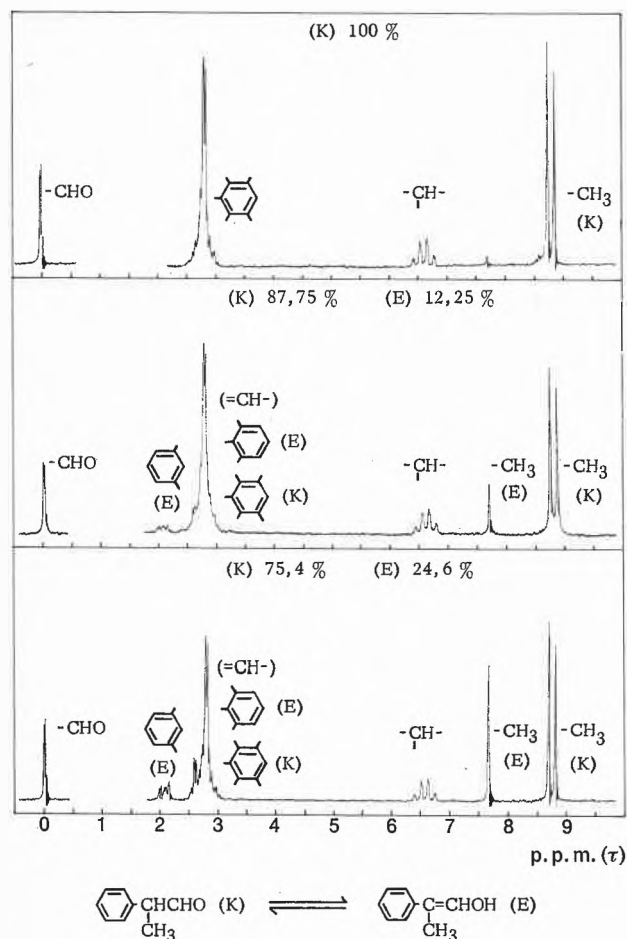


Abb. 2a bis c. NMR-Spektren von Hydratropaaldehyd mit variablen Enolgehalten

Diphenylacetaldehyd zeigt ein Dublett bei 0,21 p.p.m. (1 H), ein nicht aufgelöstes Multipllett bei 2,83 p.p.m. (10 H) und ein Dublett bei 5,23 p.p.m. (1 H), welche der Formyl-, Phenyl- und Methingruppe zugeordnet werden müssen. Wegen des «Deshielding»-Effektes der Phenylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wird das Methinsignal nach tieferem Feld verschoben. In allen drei Spektren zeigen Formyl- und Methylen- bzw. Formyl- und Methinsignale die in erster Näherung erwarteten gleichen Kopplungskonstanten. Desgleichen zeigen Methin- und Methylsignal des Hydratropaaldehyds identische Kopplungskonstanten.

Phenylacetaldehyd:  $J_{\text{CHO}, \text{CH}_2} = 2,1 \text{ Hz}$

Hydratropaaldehyd:  $J_{\text{CHO}, \text{CH}} = 1,5 \text{ Hz}$

$J_{\text{CH}, \text{CH}_3} = 6,6 \text{ Hz}$

Diphenylacetaldehyd:  $J_{\text{CHO}, \text{CH}} = 2,0 \text{ Hz}$

Hydratropaaldehydspektren mit verschiedenen Enolgehalten zeigt Abb. 2a bis c<sup>13,14</sup>. Die Verschiebung des Ketogleichgewichts zeigt die erwartete Verringerung der Formyl-, Methin- und Methylsignale, während das Integral der aromatischen Protonen konstant bleibt.

Als neue Signale erscheinen für die *ortho*-Protonen der Phenylgruppe des Enols bei 2,05 p.p.m. ein Multipllett und für die Methylgruppe des Enols ein Singulett bei 7,6 p.p.m., die beide wegen des «Deshielding»-Effektes nach tieferem Feld verschoben sind. Das Signal der Hydroxylgruppe wird nicht festgestellt, während das Methinsignal des Enoltautomeren im Bereich des Aromatenmultiplletts vermutet wird. Das Verhältnis der Integrale der Methylsignale der Keto-Enol-Tautomeren gibt für Abb. 2b 12,25 und für Abb. 2c 24,6% Enolgehalt an.

Wie FORSÉN und NILSSON<sup>7</sup> anhand von NMR-Spektren zeigen, liegen  $\alpha$ -monosubstituierte Phenylacetaldehyde mit Ester-, Keto- und Cyano-Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in reiner Substanz wie unpolaren Lösungsmitteln allgemein in der Enolform vor (Formelbild 2). Phenylformylessigsäurenitril (VI) und Phenylmalondialdehyd (VII) bilden reine *cis*-Enolchelate, während die Methyl- und Äthylester der Phenylformylessigsäure (VIII) sowohl als *cis*-Enolchelate ( $\alpha$ -Form) (VIIIb) wie als *trans*-Enole ( $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Form) (VIIIc) isoliert werden können<sup>15,16</sup>.

Der flüssige  $\alpha$ -Äthylester enthält dabei in der Gleichgewichtslösung etwa 8% des Ketoisomeren (VIII)<sup>7</sup>. Phenylformylessigsäureanilid läßt sich ebenfalls in zwei isomeren Enolformen isolieren, die beide die Ferrichlorid-Reaktion zeigen, deren Zuordnung aber nicht mit Sicherheit feststeht<sup>17</sup>. Wie RUSSELL und CSENDES zeigen, bildet Formyldeoxybenzoin ein *cis*-Enolchelate ( $\alpha$ -Form) (IXb) mit enolisierter Benzoylgruppe und ein offenes *cis*-Enol ( $\beta$ -Form) mit enolisierter Formylgruppe<sup>18</sup>.

Die Wirksamkeit dieser Phenylacetaldehyde als Initiatoren bei der Polyesterhärtung wurde bestimmt, indem je 20 g einer Standard-Polyester-Styrol-Lösung PES-1<sup>19</sup> mit je  $1,66 \cdot 10^{-4}$  Mol des entsprechenden Phenylacetaldehyds (entspricht 2 Gew.-% Phenylacetaldehyd)

<sup>13</sup> Destillierter Hydratropaaldehyd (Firma Matheson Coleman & Bell, Norwood) wurde redestilliert und die bei 11 mm Hg und 83°C konstant siedende Fraktion unmittelbar nach der Destillation mittels NMR-Spektren auf deren Enolgehalt hin untersucht. Die gaschromatographische Reinheit der Fraktionen war > 99%.

<sup>14</sup> Destillationsfraktion 1: ( $n_D^{20} = 1,5205$ ) 24,60% Enol,  
» » 3: ( $n_D^{20} = 1,5185$ ) 12,25% Enol,  
» » 5: ( $n_D^{20} = 1,5170$ ) ~0 % Enol.

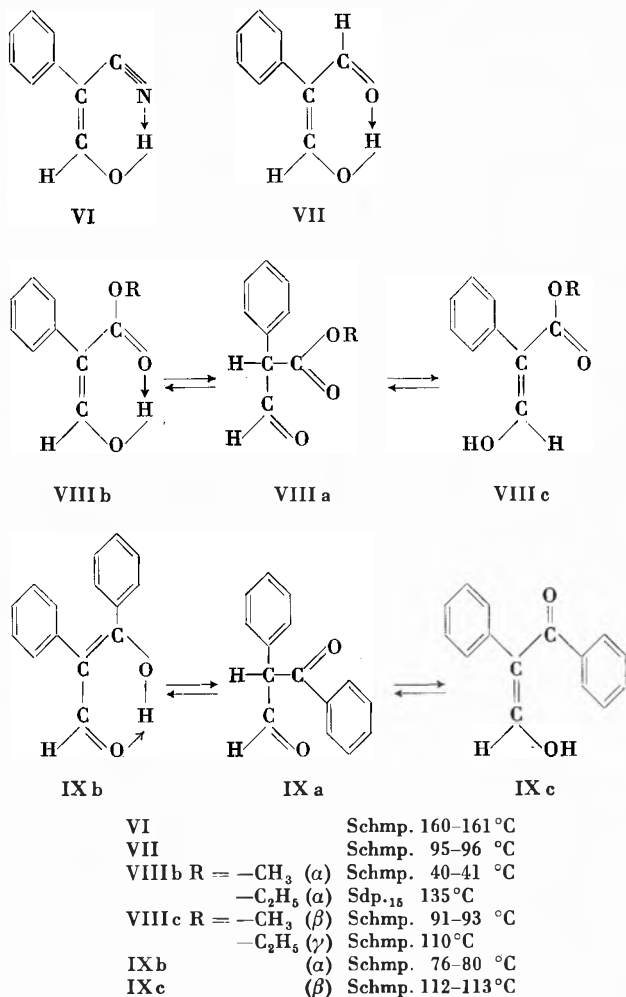
<sup>15</sup> W. WISLICENUS, *Liebigs Ann. Chem.* 413 (1917) 222.

<sup>16</sup> W. DIECKMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 50 (1917) 1375.

<sup>17</sup> W. WISLICENUS und R. ERBE, *Liebigs Ann. Chem.* 421 (1920) 121.

<sup>18</sup> P. B. RUSSELL und E. CSENDES, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5714.

<sup>19</sup> 2 Teile eines aus 1 Mol Maleinsäureanhydrid, 1,5 Mol Phthalsäureanhydrid, 1,6 Mol Äthylenglykol und 1 Mol Diäthylenglykol durch Schmelzkondensation hergestellten Polyesters mit einer Säurezahl von 25,7 und einem Isomerisierungsgrad von 80,4% Maleinsäureanhydrid in Fumarsäure, werden in 1 Teil monomeren Styrol gelöst. Diese Polyester-Styrol-Lösung PES-1 besitzt eine Säurezahl von 17,2.



Formelbild 2

polymerisiert und dabei die Gelzeiten bestimmt und die Härtungskurven aufgenommen wurden<sup>20</sup>.

Die Resultate in Tabelle 1 zeigen, daß mit sämtlichen geprüften Phenylacetaldehyden Gelzeiten zwischen 3 und 12 Minuten erhalten werden, während aliphatische und aromatische Aldehyde sowie disubstituierte Phenylacetaldehyde, wie Triphenylacetaldehyd und 2,4-Diphenylcrotonaldehyd, nach 60 Minuten noch keine Gelierung zeigen.

β-Phenylpropionaldehyd nimmt mit einer Gelzeit von 14,5 Minuten eine Zwischenstellung ein. Deutlich geringere Aktivität als Phenylacetaldehyd zeigen 4-Methoxy- und 2,4,6-Trimethylphenylacetaldehyd sowie Diphenylacetaldehyd und Phenylmalondialdehyd, während Hydratropaaldehyd, der nicht wie Phenylacetaldehyd eine Eigenpolymerisation eingeht, etwas akti-

<sup>20</sup> Als Gelzeit wird die Zeit verstanden, welche zwischen Polymerisationsstart und dem Zeitpunkt verstreicht, bei dem das Gel beim Herausziehen eines 4 mm dicken, bis zur Harzmitte reichenden Glasstabes nicht mehr zusammenfließt. Die Härtungskurven (Zeit-Temperatur-Kurven) wurden mit bis zur Harzprobenmitte reichenden Thermoelementen oder Thermometern aufgenommen. Die bei der Härtung maximal erreichte Temperatur wird als Spitzentemperatur bezeichnet.

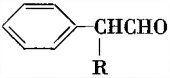
Tabelle 1. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Aldehyd-Initiatoren  
Menge PES-1 : 20 g. Initiatormenge: 1,66 · 10<sup>-4</sup> Mol/g PES-1

Art des Initiators	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C) nach (Min.)
R--CH <sub>2</sub> CHO			
R = -H	100	4,0	131,5 17,0
-4-CH <sub>3</sub>	»	4,5	136,0 15,0
-4-OCH <sub>3</sub>	»	11,0	113,5 22,0
-2,4,6-CH <sub>3</sub>	»	12,0	108,5 21,5
-CHCHO			
R = -CH <sub>3</sub>	»	3,5	137,5 10,5
-CN	»	3,25	120,0 14,0
-COOCH <sub>3</sub> (α)	»	3,5	125,0 15,0
(β)	»	3,5	137,5 14,0
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (α)	»	3,0	128,0 14,0
-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (α)	»	3,5	118,0 14,0
-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (α)	»	3,25	129,5 14,0
(β)	»	6,0	112,0 20,0
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	»	6,0	107,0 10,0
-CHO	»	10,0	106,0 28,0
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	100	14,5	118,5 39
-CHCHO			
R = -H	80	8,0	
-CH <sub>3</sub>	»	6,0	
-CN	»	5,25	
-COOCH <sub>3</sub> (α)	»	6,5	
(β)	»	4,0	
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (α)	»	5,5	
(γ)	»	5,25	
-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (α)	»	6,75	
(β)	»	6,5	
R-CHO			
R = -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	100	> 60	
R--CHO			
R = -H, -CH <sub>3</sub> , -OCH <sub>3</sub> , -OH, -Cl, -NO <sub>2</sub>	»	> 60	
() 3-CHO (	»	> 60	
-CH <sub>2</sub> CH=C-CHO	»	> 60	

ver ist. Der Vergleich der Gelzeiten der in Enolform vorliegenden Abkömmlinge der Phenylformylsäureester mit Phenylacetaldehyd und Hydratropaaldehyd zeigt wohl, daß mit den Enolen kürzere Gelzeiten (vgl. Gelzeiten bei einer Polymerisationstemperatur von 80 °C) erhalten werden können. Die hohen Spitzentemperaturen, die mit Phenylacetaldehyd und Hydratropaaldehyd erhalten werden, zeigen jedoch deutlich, daß nach der anfänglich geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit die Härtung ebenso schnell verläuft wie

mit Initiatoren, die im sauren PE-Harz nicht zuerst in die Enolform umgelagert werden müssen. Die Gelzeiten bei 80°C zeigen ferner, daß die *trans*-Enole der Methyl- und Äthylester der Phenylformylelessigsäure etwas höhere Aktivität besitzen als die *cis*-Enolchelate. Ebenso zeigen die Enolisomeren des Formyldeoxybenzoinen einen bemerkenswerten Aktivitätsunterschied, wobei das stärker resonanzstabilisierte  $\alpha$ -Isomere mit enolisierter Benzoylgruppe die aktivere Form darstellt. Werden die Methyl- und Äthylester der Phenylformylelessigsäure destilliert oder längere Zeit erhitzt, so wird das Keto-Enol-Gleichgewicht auf Seite des Ketotautomeren verschoben. Mit zunehmendem Gehalt des Ketotautomeren sinkt dabei die Aktivität, wie die Gelzeiten und Spitzentemperaturen in Tabelle 2 zeigen<sup>16, 21</sup>.

Tabelle 2. Einfluß des Keto-Enol-Gleichgewichtes bei Phenylformylelessigester-Initiatoren (2 Teile/100 Teile PES-1) auf die Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 80°C

Art des Initiators	Enolgehalt (%)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C) nach (Min.)
			
R = -COOCH <sub>3</sub> (a)			
destillierte, 5 Tage alte Probe	98,65	6,75	91,0 23
destillierte Probe, nach 5 Tagen 1 Std. auf 80°C erhitzt	95,5	8,75	88,75 27
destillierte, 30 Min. alte Probe	86,75	10,5	86,75 28
R = -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (a)			
destillierte, 2 Tage alte Probe	91,3	8,5	87,5 30
1 Tag alte Probe, 30 Min. auf 80°C erhitzt	85,5	10,0	87,5 34
destillierte, 50 Min. alte Probe	82,0	13,0	86,0 40

Verbindungen, welche in der sauren Polyester-Styrol-Lösung bei erhöhter Temperatur Phenylacetaldehyde bilden, zeigen ebenfalls Initiatorwirkung (Tabelle 3). So weisen die isolierbaren und sehr instabilen Hydrate und Alkoholate des Phenylformylelessigsäurepiperidids eine etwas höhere Aktivität auf als die freie Verbindung. Die Salze von Phenylacetaldehyden wirken mit Ausnahme des Natriumsalzes als bedeutend schwächere Initiatoren und zeigen neben einer geringen Löslichkeit in der Polyester-Styrol-Lösung den Nachteil, trübe und gefärbte Polymerisate zu geben. Zu den wirksamsten Initiatoren dieser Klasse zählt Styroloxyd, dessen polymerisationsanregende Wirkung von BEHNKE<sup>22</sup> wie von GROTZ und GUNDERSON<sup>23</sup> festgestellt worden ist. Ob-

Tabelle 3. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Verbindungen, welche im sauren PES-Harz bei erhöhter Temperatur Phenylacetaldehyd-Initiatoren bilden

Art des Initiators	Initiatormenge	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)
Phenylformylelessigsäurepiperidid ( $\alpha$ )	0,5 · 10 <sup>-4</sup> Mol/g PES-1	80	5,5
-Hydrat	»	»	3,75
-Methylalkoholat	»	»	4,75
-Äthylalkoholat	»	»	4,5
Phenylformylelessigsäurenitril	0,5 T./100 T. PES-1	100	4,5
-Natriumsalz	»	»	4,5
-Kobalt (II)salz	»	»	9,5
-Kupfer (II)salz	»	»	10,5
-Nickel (II)salz	»	»	12,0
Phenylformylelessigsäuremethylester ( $\alpha$ )	0,25 T./100 T. PES-1	100	8,0
-Natriumsalz	»	»	11,0
-Kobalt (II)salz	»	»	11,5
-Nickel (II)salz	»	»	13,0
-Kupfer (II)salz	»	»	45,0
Phenylacetaldehyd	1,66 · 10 <sup>-4</sup> Mol/g PES-1	100	4,0
Styroloxyd	»	»	4,0
Phenylacetaldehyddiacetat	»	»	4,5
$\beta$ -Acetoxystyrol	»	»	8,5
$\beta$ -Methoxystyrol	»	»	11,0
$\beta$ -Äthoxystyrol	»	»	13,0
Phenylacetaldehyddimethylacetal	»	»	28,0

wohl von BEHNKE allgemein Epoxyde für die Polyesterhärtung beansprucht werden, zeigen die in der Patentschrift angeführten Ergebnisse deutlich, daß nur Epoxyde, welche am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom einen Phenylrest tragen, als polymerisationsanregend bezeichnet werden können. In der Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit zeigen auch Phenylacetaldehyddiacetat,  $\beta$ -Acetoxystyrol,  $\beta$ -Methoxy- und  $\beta$ -Äthoxystyrol sowie Phenylacetaldehyddimethylacetal polymerisationsanregende Wirkung.

### Benzyl-diketoinitiatoren (II)

Der Ersatz des Formylwasserstoffs des Phenylacetaldehyds durch eine Carbonylgruppe erhöht, wie bereits erwähnt, die Enolisierungstendenz sehr stark. Benzyl-diketoverbindungen des Typs II liegen in Substanz wie in unpolaren Lösungsmitteln meist als reine Enole vor, obschon es in einigen Fällen möglich ist, das metastabile Ketotautomere zu isolieren. Die Ketotautomeren, welche bedeutend oxydationsbeständiger sind als die Enolisomeren, besitzen eine sehr geringe Initiatorwirkung. Diketoverbindungen ohne Phenylrest und Wasserstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, wie Diacetyl, Benzalacetone, Brenztraubensäure, Phenylglyoxylsäure, Brenztraubensäureester und Benzoylessigsäureester, weisen keine polymerisationsanregende Wirkung auf (Tabelle 4).





<sup>21</sup> H. P. KAUFMANN und E. RICHTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58 (1925) 219.

<sup>22</sup> E. BEHNKE, *Kunststoff-Rdsch.* 6 (1959) 217, DAS 1035366 (1955), Reichhold Chemie AG.

<sup>23</sup> USP 2839490 (1958), Glidden Co., Erfinder: L. C. GROTZ und F. C. GUNDERSON, *Chem. Abstr.* 52 (1958) 15131.

Tabelle 4. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-I mit Diketon-Initiatoren

Menge PES-I: 20 g. Initiatormenge:  $1,66 \cdot 10^{-4}$  Mol/g PES-I

Art des Initiators	Temperatur (°C)	Gelzeit (Min.)	Spitzentemperatur (°C)	nach (Min.)
 -CH <sub>2</sub> COCO-R				
R = -OCH <sub>3</sub>	100	2,25	128	14
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (β)	»	2,5	146	10
-OH	»	3,0	119	15
-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (E)	»	3,25	111	11
-CH <sub>3</sub> (E)	»	3,5	110	16
-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	»	4,5	121	14
-NHC <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	»	5,0	117	17
-NH <sub>2</sub>	»	12,0	-	-
 -CHCOCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				
R = -H	»	2,5	146	10
-CN	»	3,0	113	12,5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	»	5,5	108	12
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	5,5	118	17
-Br	»	120,0	-	-
 -CH <sub>2</sub> COCOOH				
R = -H	100	3,0	119	15
-OCH <sub>3</sub>	»	3,0	108	10
-CH <sub>3</sub>	»	3,25	102	-
-Cl	»	3,25	107	12
-OH	»	3,5	118	11
 -CH <sub>2</sub> COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(α) 80	3,75 *		
	(β) »	6,5 *		
	(γ) »	20,0 *		
			* Initiatormenge: 2/100 Teile PES-I	
CH <sub>3</sub> COCOCH <sub>3</sub>	100	> 120		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCOCH <sub>3</sub>	»	> 120		
CH <sub>3</sub> COCOOH	»	~ 75		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOOH	»	> 120		
CH <sub>3</sub> COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	> 120		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	»	> 120		

Wie die sehr kurzen Gelzeiten und hohen Spitzentemperaturen der Ester der Phenylbrenztraubensäure zeigen, gehören diese Initiatoren zu den wirksamsten Verbindungen dieser Gruppe. Der Äthylester existiert sowohl in zwei isomeren Enolformen mit positiver Ferrichloridreaktion, deren Zuordnung aber nicht feststeht, sowie einer Ketoform<sup>24</sup>. Höchste Aktivität zeigt die α-Form (Schmp.: 52 °C), etwas geringere Aktivität die β-Form (Sdp.<sub>15</sub>: 152 °C), während die γ-Form, d. h. das Ketotautomere, mit einer Gel-Zeit von 20 Minuten als kaum wirksam bezeichnet werden kann. Die Gelierung erfolgt wahrscheinlich erst, nachdem das Ketotautomere in der Polyester-Styrol-Lösung teilweise in die Enolform umgelagert worden ist. Phenylbrenztrauben-

säure, ein reines Enol<sup>25</sup>, sowie die Monoenole des Dibenzylglyoxals<sup>26</sup> (Schmp.: 86 °C) und des Methylbenzylglyoxals<sup>27</sup> (Schmp.: 70 °C) besitzen geringere Aktivität, wie die tieferen Spitzentemperaturen zeigen. Noch weniger aktiv sind das Anilid, β-Naphthylamid und Amid der Phenylbrenztraubensäure<sup>24</sup>. Die Einführung eines Substituenten im α-Kohlenstoffatom führt infolge der Resonanzstabilisierung der bereits völlig enolisierten Benzyldiketoverbindung zu keiner Erhöhung der Initiatoraktivität, wie das Beispiel des Phenylcyanbrenztraubensäureesters zeigt<sup>28</sup>, sondern kann – aus sterischen Gründen durch große α-Substituenten – die Aktivität herabsetzen, wie beim Phenylloxallessigsäureäthylester gezeigt wird<sup>29</sup>. Desgleichen besitzt der Diphenylbrenztraubensäureäthylester geringere Aktivität, während Phenylbrombrenztraubensäureäthylester, der keine Ferrichloridreaktion zeigt<sup>30</sup>, überhaupt unwirksam ist. Wie Phenylbrenztraubensäure liegen auch 4-Methoxy-<sup>31</sup>, 4-Methyl-<sup>32</sup>, 4-Chlor-<sup>33</sup> und 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure<sup>34</sup> in Substanz wie in unpolaren Lösungsmitteln als Enole vor, zeigen die Ferrichloridreaktion und unterscheiden sich von Phenylbrenztraubensäure in der Initiatorwirkung nicht wesentlich.

### Benzylketon-Initiatoren (III)

Wie Phenylacetaldehyd sind unsubstituierte Benzylketone reine Ketoverbindungen, die eine bedeutend geringere Enolisierungstendenz als die Phenylacetaldehyde zeigen. VAN HELDEN und KOOYMAN<sup>35</sup> zeigen an der säurekatalysierten Oxydation des Desoxybenzoin, bei der es sich um die Oxydation der Enolform handelt, daß die Enolisierung den die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt darstellt. DRUMMOND und WATERS<sup>36</sup> wie ICHIKAWA und YAMAGUCHI<sup>37</sup> zeigen, daß die Geschwindigkeit dieser Keton-Oxydationen identisch ist mit der Bromierungsgeschwindigkeit, für welche die säurekatalysierte Enolisierung eine bewiesene Tatsache darstellt. Trotz geringer Enolisierungstendenz zeigen Desoxybenzoin, Methyl- und Äthylbenzylketon sowie Dibenzylketon im Vergleich zu Ketonen wie Acetylaceton, Acetophenon, Benzophenon und Benzylaceton, welche keinen Phenylrest sowie mindestens ein Wasser-

<sup>24</sup> J. BOUGAULT, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 162 (1916) 761. H. GAULT und R. WEICK, *ibid.* 170 (1920) 1394, 171 (1921) 396, 173 (1922) 316.

<sup>25</sup> J. BOUGAULT und R. HEMMERLE, *ibid.* 160 (1915) 100, vgl. auch H. WIELAND, *Liebigs Ann. Chem.* 436 (1924) 238, und S. RUHMANN und H. E. STAPLETON, *J. Chem. Soc. (London)* 77 (1900) 241.

<sup>26</sup> P. RUGGLI und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 741.

<sup>27</sup> C. MOUREU, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 186 (1928) 380, *Ann. Chim. (10)* 14 (1930) 283. K. V. AUWERS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62 (1929) 1317.

<sup>28</sup> E. ERLNMEYER jun., *Liebigs Ann. Chem.* 271 (1892) 173.

<sup>29</sup> W. WISLICENUS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 1092. H. SCHINZ und H. HINDER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1366.

<sup>30</sup> H. GAULT und R. WEICK, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 171 (1921) 397.

<sup>31</sup> G. BILLEK, *Mh. Chem.* 92 (1961) 343.


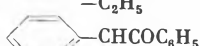
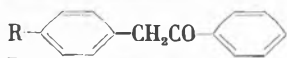
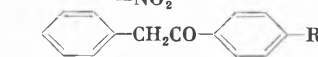
<sup>32</sup> A. J. WAKEMAN und H. D. DAKIN, *J. Biol. Chem.* 9 (1911) 149.

<sup>33</sup> R. SÖDERQUIST, *Svensk Kem. Tidsskr.* 34 (1922) 189.

<sup>34</sup> W. E. KNOX und B. M. PITT, *J. Biol. Chem.* 225 (1957) 675; vgl. auch G. BILLEK, *Mh. Chem.* 92 (1961) 335, und C. H. DOW, *Nature (London)* 186 (1960) 529.

stoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besitzen, deutliche Initiatorwirkung (Tabelle 5).

Tabelle 5. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Keton-Initiatoren  
Menge PES-1: 20 g. Initiatormenge:  $1,66 \cdot 10^{-4}$  Mol/g PES-1.  
Polymerisations-Temperatur: 100°C

Art des Initiators	Gelzeit (Min.)	Spitzen-temperatur (°C) nach (Min.)	
			
R = $-\text{C}_6\text{H}_5$	4,75	114,5	15
$-\text{CH}_3$	6,5	114,0	23
$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	8,5	111,0	20
$-\text{C}_2\text{H}_5$	22,0	-	-
			
R = $-\text{NH}_2$	2,5	104,5	30
$-\text{NHC}_6\text{H}_5$	3,5	-	-
$-\text{CN}$	4,0	118,5	12
$-\text{OH}$	6,25	-	-
$-\text{COC}_6\text{H}_5$ (E)	7,25	109,5	14
$-\text{C}_6\text{H}_5$	11,5	-	-
$-\text{OCH}_3$	13,0	111,5	26
$-\text{COC}_6\text{H}_5$ (K)	21,0	107,0	34
$-\text{Cl}$	24,0	-	-
$-\text{CH}_3$	50,0	-	-
$-\text{Br}$	95,0	-	-
			
R = $-\text{NH}_2$	3,0	113,0	10
$-\text{CH}_3$	6,25	112,5	18
$-\text{Cl}$	7,0	111,0	17
$-\text{OH}$	11,5	111,0	15
$-\text{NO}_2$	30,0	-	-
			
R = $-\text{OCH}_3$	10,75	108	19,5
$-\text{CH}_3$	11,5	109	25,0
$-\text{OH}$	15,0	105	18,5
$-\text{OCOCH}_3$	15,0	108	27,0
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	> 240		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	> 240		
Blindprobe	~ 190		

Amino- und Anilinosoxybenzoin zeigen wohl kürzere Gelzeiten als Desoxybenzoin, jedoch erfolgt anschließend an die Gelierung ein sehr langsamer Härungsverlauf, wie die tiefen Spitzentemperaturen zeigen.  $\alpha$ -Cyandesoxybenzoin zeigt, wie erwartet, eine erhöhte Aktivität<sup>38</sup>, während Benzoyldesoxybenzoin – wohl aus

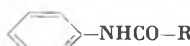
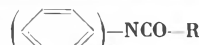

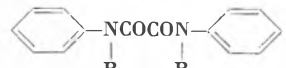
sterischen Gründen – schwächer aktiv ist als Desoxybenzoin. Eine viel geringere Aktivität zeigt das Ketoautomere des Benzoyldesoxybenzoin<sup>39</sup>. Die Gelierung erfolgt erst nach teilweiser Isomerisierung der Ketoform, wie dies deutlich an der Gelbfärbung des Polyesterharzes durch das gelbe Enolautomere hervorgeht.

Wie die Härtung von peroxydaktivierten Polyesterharzansätzen durch aromatische Amine beschleunigt und durch Nitroaromaten stark verzögert wird, wird durch den Aminosubstituenten im Kern des Desoxybenzoin die Initiatoraktivität erhöht und durch den Nitros substituenten stark herabgesetzt<sup>40</sup>. Ebenso besitzen die übrigen 4- und 4'-substituierten Desoxybenzoin eine sehr geringe Initiatorwirkung.

#### Amidinitiatoren (IV und V)

Noch schwächer aktiv als die Benzylketoninitiatoren sind die Amide IV und V, die zudem in der Polyester-Styrol-Lösung eine geringe Löslichkeit aufweisen. Diese Verbindungen wurden deshalb aufgeführt, weil der Ersatz des Wasserstoffs am Stickstoff zu Verbindungen führt, die Inhibitoren darstellen, wie die Gelzeiten zeigen (Tabelle 6).

Tabelle 6. Polymerisation der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 mit Amid-Initiatoren  
Menge PES-1: 20 g. Initiatormenge:  $1,66 \cdot 10^{-4}$  Mol/g PES-1.  
Polymerisationstemperatur: 100°C

Art des Initiators	Gelzeit (Min.)
	
Benzanilid	16
Carbanilid	16
Acetanilid	29
Phenyllessigsäureanilid	36
	
Benzoessäurediphenylamid	> 420
Essigsäurediphenylamid	> 420
	
Phenylglyoxyssäureanilid	19
Oxanilid	32
Oxalsäuremethylesteranilid	40
Phenylloxamid	50
	
Tetraphenylloxamid	> 240
Oxalsäurebismethylanilid	> 240
Blindprobe	> 190

<sup>35</sup> R. VAN HELDEN und E. C. KOOYMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 68.

<sup>36</sup> A. Y. DRUMMOND und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 497.

<sup>37</sup> K. ICHIKAWA und Y. YAMAGUCHI, *J. Chem. Soc. Japan* 73 (1952) 415.

<sup>38</sup> P. B. RUSSELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2654; Cyandesoxybenzoin zeigt in Äthanol einen Enolgehalt von 67%, in Hexan einen Enolgehalt von 13%.

<sup>39</sup> R. E. LUTZ und CH. DIEN, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 551.

<sup>40</sup> H. HAGEN, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956, S. 53 und 57.

Ein Vergleich der Wirksamkeit der wichtigsten Vertreter der  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren I, II und III wird bei der Gelzeitbestimmung bei 100°C mit variablen Mengen Initiator erhalten (Abb. 3). Während alle der aktiveren  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren bei Konzentrationen über 1 Gew.-% Gelzeiten aufweisen, die sich einem Grenzwert von etwa 3 Minuten nähern, zeigen die Gelzeiten bei kleinsten Initiatormengen deutlich die unterschiedliche Wirkung des Phenylformylessigsäurenitrils, dessen Natriumsalzes, der Phenylbrenztraubensäure, des Phenylformylessigsäuremethylesters, des Hydratropaaldehyds und Desoxybenzoin.

Ebenso wie mit größeren Initiatormengen ein Gelzeitgrenzwert erhalten wird, nähern sich die Spitzentemperaturen mit zunehmender Initiatormenge einem Maximalwert, um bei sehr hohen Initiatormengen, d.h. über 2 Gew.-%, wieder leicht abzufallen (Abb. 4).

Den Einfluß von Verbindungen, die bei der Polyesterhärtung entweder als Polymerisationsverzögerer, Regler oder Beschleuniger zugegeben werden<sup>41</sup>, zeigt Abb. 5. Wie die Gelzeiten der mit 1 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure initiierten Polyester-Styrol-Lösung PES-1 zeigen, wirken Chinon und Diphenylpikrylhydrazyl<sup>42</sup> als sehr starke Inhibitoren, während Dodecylmercaptan, Tributylamin und Dinitrobenzyl schwächer inhibieren. Ohne sichtbaren Einfluß sind Hydrochinon und Ascorbinsäure, während N,N-Dimethyl-*p*-toluidin, Diphenylamin, Kobaltnaphthenat und Benzaldehyd sehr schwach aktivierend wirken. Der geringe Einfluß von Hydrochinon ist dabei von besonderem Interesse, da handelsübliche Polyester-Styrol-Lösungen üblicherweise mit Hydrochinon zur Verhütung vorzeitiger Gelierung versetzt werden.

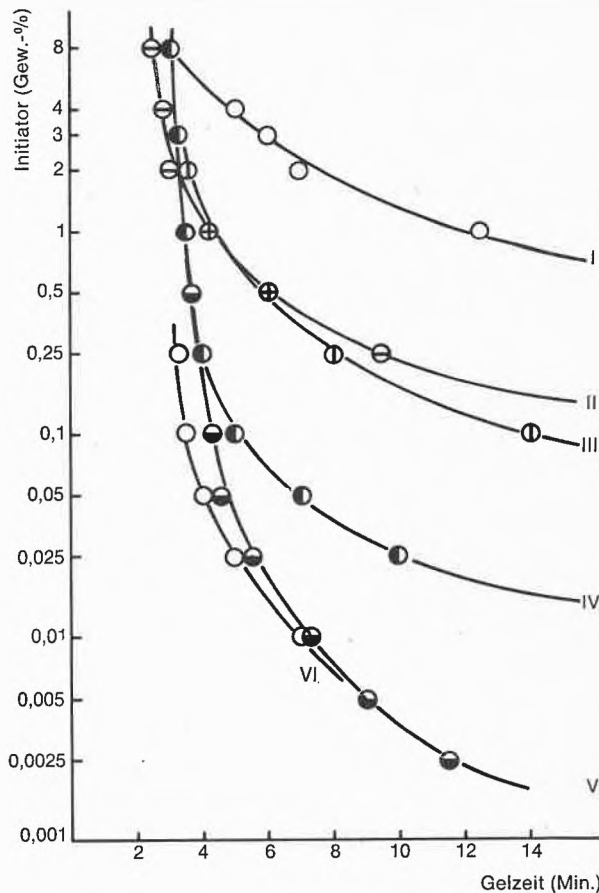


Abb. 3. Gelzeiten der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 als Funktion der Initiatormenge bei 100°C. I: Desoxybenzoin, II: Hydratropaaldehyd, III: Phenylformylessigsäuremethylester ( $\alpha$ ), IV: Phenylbrenztraubensäure, V: Phenylformylessigsäurenitril, VI: Natriumsalz des Phenylformylessigsäurenitrils

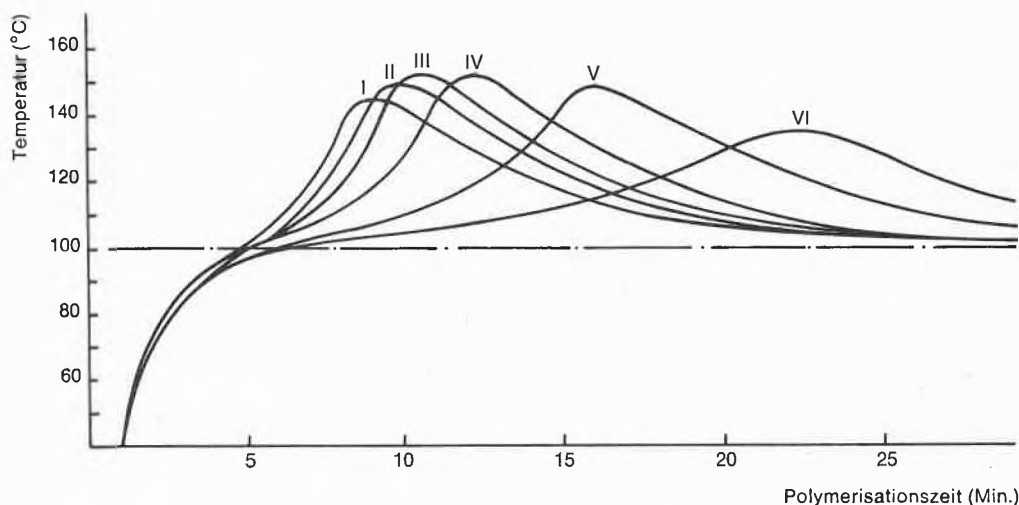


Abb. 4. Härtungskurven der Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 100°C mit Hydratropaaldehyd als Initiator. I bis VI = 8/4/2/1/0,5 und 0,25 Gew.-% HTA

<sup>41</sup> Vgl. <sup>40</sup>, S. 49-59.

<sup>42</sup> B. VOLLMERT, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962, S. 49.

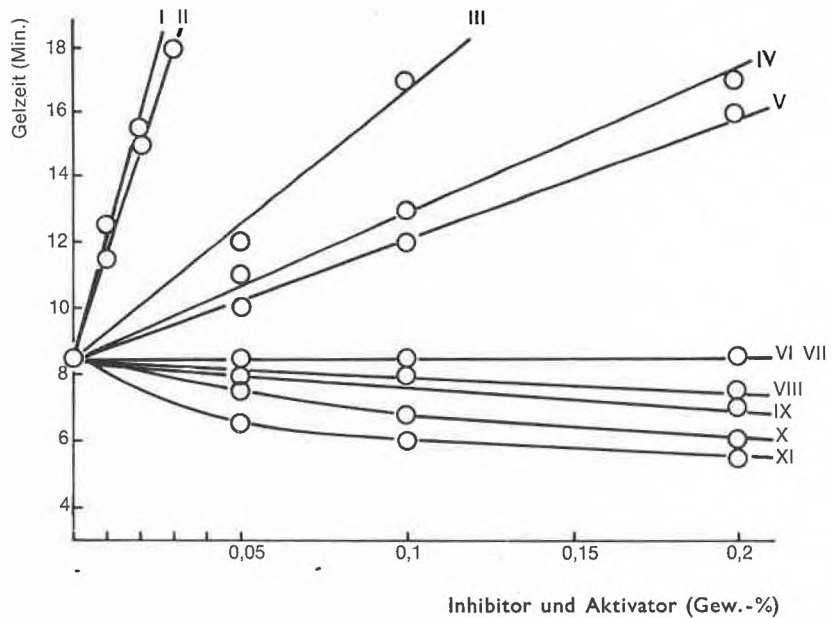


Abb. 5. Einfluß verschiedener Verbindungen auf die Gelzeiten der mit 1 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure initiierten Polyester-Styrol-Lösung PES-1 bei 60°C. I: Chinon, II: Diphenylpikrylhydrazyl, III: Dodecylmercaptan, IV: Tributylamin, V: *m*-Dinitrobenzol, VI: Hydrochinon, VII: Ascorbinsäure, VIII: *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, IX: Diphenylamin, X: Kobaltnaphthenat (11% Co), XI: Benzaldehyd

**$\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren für die Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren**

Bei der Härtung von Polyester-Styrol-Lösungen mit  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren werden mit den aktivsten Vertretern Gel- und Härtungszeiten, ähnlich wie mit Peroxyden, erhalten. Im Vergleich zu Peroxyden ist die Initiatorwirkung von  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen bei der Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren bedeutend geringer. So werden bei der Polymeri-

sation von Methacrylsäuremethylester<sup>43</sup> mit je 0,5 Gew.-% Phenylacetaldehyd- und Benzyl diketoinitiatoren Umsätze von 10 Gew.-% pro Stunde im besten Falle erhalten, während mit Benzylketoninitiatoren mit 1 Gew.-% Initiatormenge die Umsätze pro Stunde unter 2 Gew.-% liegen (Tabelle 7). Wie bei der Polyester-Härtung zeigen

<sup>43</sup> Sämtliche Polymerisationen wurden mit frisch destillierten Vinylmonomeren unter Stickstoff durchgeführt, ohne daß die Vinylmonomeren vorerst entgast wurden. Umsatzbestimmungen refraktometrisch (V. W. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 [1946] 2059), dilatometrisch (G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, *Angew. Chem.* A 59 [1947] 90) oder durch Umfällen nach Angaben der einzelnen Abbildungen und Tabellen.

Tabelle 7. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren bei 80°C (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Art des Initiators		Initiatormenge (Gew.-% des Monomeren)	Polymerisationsdauer (Stunden)	Umsatz (%)	$\bar{v}_{BR}$ (%/Stunden)
R <sub>1</sub> = -H	R <sub>2</sub> = -H	0,5	1	6,2	6,2
-CH <sub>3</sub>	-H	0,5	1	4,7	4,7
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	0,5	1	2,2	2,2
-CN	-H	0,5	1	6,4	6,4
-COOCH <sub>3</sub> ( $\alpha$ )	-H	0,5	1	2,4	2,4
-COOCH <sub>3</sub> ( $\beta$ )	-H	0,5	1	9,6	9,6
-H	-COOH	0,5	1	9,5	9,5
-H	-COOCH <sub>3</sub>	0,5	1	10,6	10,6
-H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,5	1	5,9	5,9
-H	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,5	1	4,6	4,6
-H	-CH <sub>3</sub>	1	2	2,2	1,1
-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	2	3,3	1,65
-H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	1,4	0,7
-H	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	2,2	1,1
-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	1,2	0,6
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	1,3	0,65
-OH	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	2,4	1,2
-Cl	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	1,4	0,7
-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2	4,0	2,0

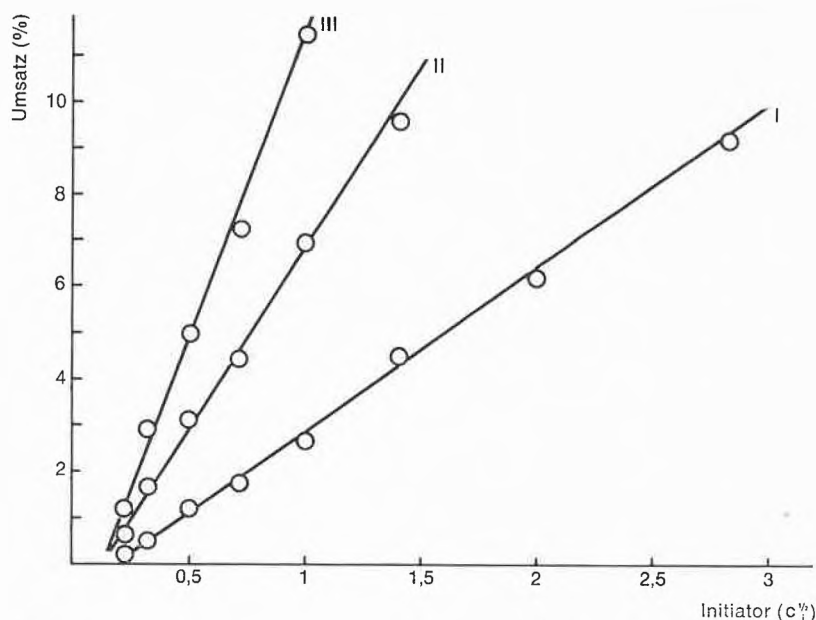
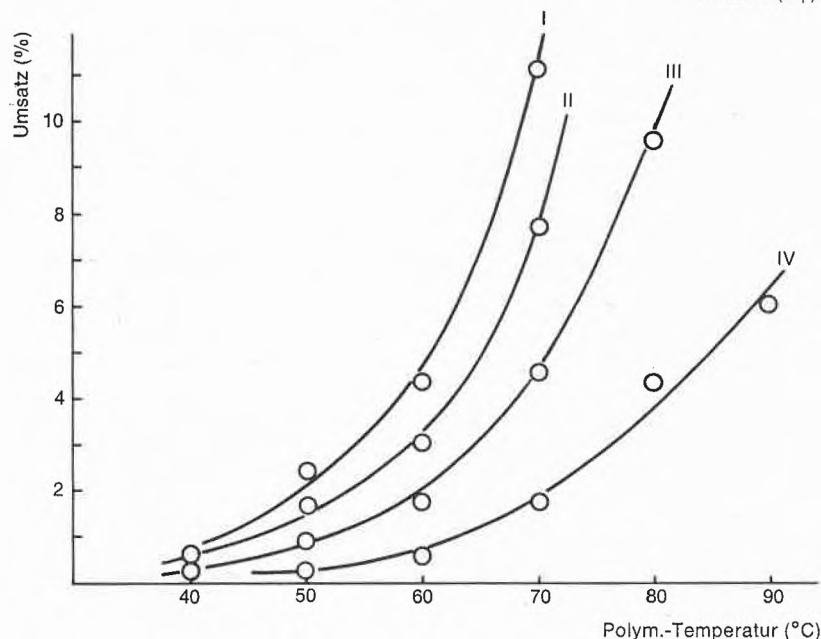


Abb. 6. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit 0,05 bis 8 Gew.-% Hydratropaaldehyd bei 80°C. Umsatz gegen Quadratwurzel der Anfangsinitiatorkonzentration. Polymerisationszeit: I bis III =  $\frac{1}{2}$ , 1 und  $1\frac{1}{2}$  Stunden. (Umsatzbestimmung refraktometrisch)



die *cis*- und *trans*-Enole des Phenylformylessigsäuremethylesters deutlichere Aktivitätsunterschiede, z. B. von 2,4% des *cis*-Enols gegenüber 9,6% des *trans*-Enols.

Bei der Polymerisation verschiedener Acryl- und Methacrylmonomere in Substanz, Lösungs- und Fällungsmitteln mit Hydratropaaldehyd bei 80°C werden die kleinsten Umsätze mit Methacrylaten erhalten. Methacrylsäuremethylester polymerisiert sowohl in Substanz, in Äthylacetat und Cyclohexan nur zu 5 bis 6,8% pro Stunde, während die höheren Methacrylsäureester bis zu 16%, Acrylsäureester bis 30% und Acrylamid bis zu 60% pro Stunde polymerisieren (Tabelle 8).

Wird Methacrylsäuremethylester mit variablen Mengen Hydratropaaldehyd polymerisiert und der Umsatz

Abb. 7. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit 1 Gew.-% Hydratropaaldehyd bei Temperaturen zwischen 40 und 90°C. Polymerisationszeit: I bis IV = 2,  $1\frac{1}{2}$ , 1 und  $\frac{1}{2}$  Stunden (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Tabelle 8. Polymerisation von Acryl- und Methacrylmonomeren in Substanz, Lösungs- und Fällungsmitteln unter Stickstoff mit Hydratropaaldehyd (HTA) als Initiator bei 80°C (Umsatzbestimmung durch Umfällen)

Monomere	(g)	HTA (Gew.-% des Monomeren)	Lösungs- und Fällungsmittel	(g)	Polymeri- sations- dauer (Stunden)	Umsatz (%)	$\bar{v}_{Br}$ (%/Stunde)
Methacrylsäuremethylester	10	0,5	—	—	2	13,6	6,80
Methacrylsäureäthylester	10	0,5	—	—	2	21,8	10,90
Methacrylsäure-n-butylester	10	0,5	—	—	2	31,3	15,65
Acrylsäure-n-butylester	10	0,5	—	—	$\frac{1}{2}$	7,9	15,80
Acrylsäuremethylester	5	1,0	Äthylacetat	10	2	59,9	29,95
Acrylsäureäthylester	5	1,0	Äthylacetat	10	2	59,1	29,55
Methacrylsäuremethylester	5	1,0	Äthylacetat	10	4	20,2	5,05
Methacrylsäurecyclohexylester	5	1,0	Äthylacetat	10	4	44,3	11,07
Methacrylsäuremethylester	5	1,0	Cyclohexan	10	5	30,1	6,02
Acrylamid	5	1,0	Äthanol	10	1	59,8	59,80
Acrylsäure	5	1,0	p-Xylol	10	2	64,2	32,10

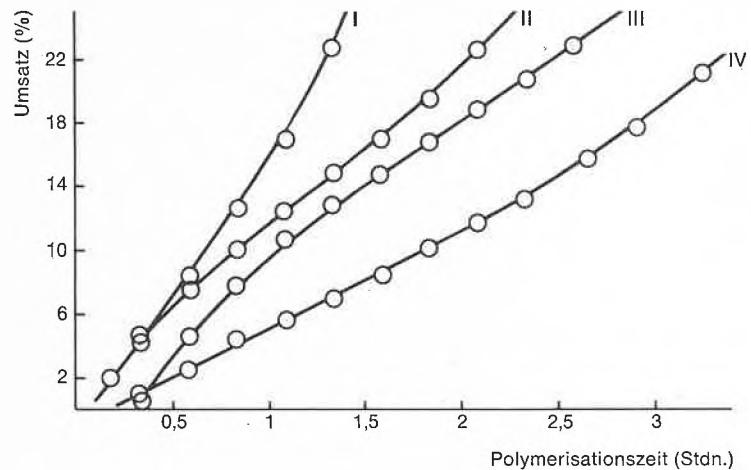


Abb. 8. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff bei 80°C (Umsatzbestimmung dilatometrisch)

an Polymerem gegen die Quadratwurzel der Anfangsinitiatorkonzentration aufgetragen, so werden Gerade erhalten, d.h. die Polymerisationsgeschwindigkeit ist bei gegebener Monomerkonzentration der Wurzel aus der Initiatorkonzentration proportional, eine Beziehung die bei der Radikalkettenpolymerisation allgemein gefunden wird<sup>44</sup> (Abb. 6).

Abb. 7 zeigt die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester mit Hydratropaaldehyd bei variablen Temperaturen. Unter 60°C ist die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr gering, während bereits bei 70°C mit 1 Gew.-% Hydratropaaldehyd nach 2 Stunden ein Umsatz von über 10 Gew.-% Polymeren erhalten wird.

Die bedeutend geringere Initiatorwirkung der  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen im Vergleich zu Benzoylperoxyd zeigt der Polymerisationsverlauf in Abb. 8. Trotzdem 0,05 Gew.-% Benzoylperoxyd mit der Wirkung von je 0,5 Gew.-% Phenylbrenztraubensäure, Phenylformyl-essigsäurenitril und Hydratropaaldehyd verglichen werden, sind die Umsätze mit Benzoylperoxyd höher. Die viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte<sup>45</sup> dieser zu 100% polymerisierten Methacrylsäuremethylester zeigen, daß mit den  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren Molekulargewichte zwischen  $2,5$  und  $3,5 \cdot 10^6$  erhalten werden.

<sup>44</sup> Vgl. <sup>42</sup> S. 62.

<sup>45</sup> G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1951) 294.

Art des Initiators	Initiatormenge (Gew.-% des Monomeren)	$[\eta]$ bei 100% Umsatz (cm <sup>3</sup> /g)	$\bar{M}_1 \cdot 10^6$
Benzoylperoxyd (I)	0,05	250	1,354
Phenylbrenztraubensäure (II)	0,5	500	3,597
Phenylformyl-essigsäurenitril (III)	0,5	500	3,597
Hydratropaaldehyd (IV)	0,5	400	2,579

Um den Einfluß von Luftsauerstoff auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung der  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren festzustellen, wurde Methacrylsäuremethylester unter verschiedenen Bedingungen polymerisiert (Tabelle 10). Bei der Polymerisation in offener Ampulle werden mit Phenylformyl-essigsäurenitril und Phenylbrenztraubensäure die kleinsten Umsätze erhalten. Wird unter Stickstoff polymerisiert, ohne daß das Monomere vorerst entgast wird, steigt der Umsatz, fällt aber sehr stark, wenn durch sorgfältiges Entgasen des Monomeren und durch Polymerisation unter Hochvakuum in Abwesenheit von Sauerstoff polymerisiert wird. Daß noch ein Umsatz von etwa 2% pro Stunde erhalten wird, ist darauf zurückzuführen, daß Hydratropaaldehyd in geringen Mengen Peroxyde enthält (vgl. Tabelle 11 und Abb. 9).

Tabelle 10. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz mit Phenylformyl-essigsäurenitril und Phenylbrenztraubensäure (je 0,5 Gew.-% des Monomeren) bei 80°C. (Umsatzbestimmung refraktometrisch)

Monomere (10 g)	Polymerisationsbedingungen	Polymerisationsdauer (Stunden)	Umsatz (%) mit	
			Phenylformyl-essigsäurenitril	Phenylbrenztraubensäure
MME, dest.	in offener Ampulle polymerisiert	1	1,8	5,0
MME, dest.	unter Stickstoff polymerisiert	1	8,0	7,3
MME, dest.	MME entgast, unter HV polymerisiert	1	2,1	2,1
MME, HQ stab. im Lieferzustand	in offener Ampulle polymerisiert	1	5,6	11,2
	unter Stickstoff polymerisiert	1	11,3	9,8
	MME entgast, unter HV polymerisiert	1	2,9	2,1

Tabelle 11. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit je 0,5 Gew.-% autoxydiertem Hydratropaaldehyd bei 80°C (Umsatzbestimmung durch Umfällen)

Oxydation mit O <sub>2</sub> bei RT und <i>n</i> -Druck (Stunden)	$n_D^{20}$	$C_i$ (m äquiv. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /g HTA)	0,5 $C_i$	$\bar{v}_{Br}$ (%/Stunde)
0	1,5170	0,090 ± 0,005	0,30	2,58
2,75	1,5187	0,338 ± 0,007	0,58	4,34
5,25	1,5205	0,535 ± 0,049	0,73	6,50
21,00	1,5280	2,101 ± 0,022	1,05	10,42

Wird anstelle des destillierten gelagerter und mit Hydrochinon stabilisierter Methacrylsäuremethylester bei den gleichen Bedingungen polymerisiert, so wird wiederum bei Ausschluß von Luftsauerstoff der kleinste Umsatz erhalten, während bei der Polymerisation in offener Ampulle, wie unter Stickstoff, trotz der Gegenwart von Hydrochinon sogar höhere Umsätze als mit destilliertem Methacrylsäuremethylester erhalten werden.

Daß nicht die  $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen *per se* Initiatoren darstellen, sondern die im Vinylmonomeren gebildeten Hydroperoxyde, zeigen Tabelle 11 und Abb. 9. Wird Hydratropaaldehyd mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur autoxydiert und die Quadratwurzel der Peroxydkonzentration im Hydratropaaldehyd gegen die mittlere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit des Methacrylsäuremethylesters aufgetragen, wird eine Gerade erhalten, die durch den Ursprung geht (Tabelle 11 und Abb. 9).

### Kopolymerisation von handelsüblichen Polyester-Styrol-Lösungen mit Peroxyden und $\alpha$ -Phenylcarbonylverbindungen als Initiatoren. Vergleich von Härtingsverlauf und mechanischen Eigenschaften

Als Vertreter der  $\alpha$ -Phenylcarbonylinitiatoren wurden für diese vergleichenden Untersuchungen Phenylacetaldehyd (PAA) und Hydratropaaldehyd (HTA) gewählt. PAA und HTA sind, wie gezeigt wurde, sehr aktiv, leicht zugänglich und lassen sich als Flüssigkeiten leicht in der Polyester-Styrol-Lösung verteilen. PAA weist gegenüber HTA den Nachteil auf, Eigenpolymerisation einzugehen, und wird deshalb mit Vorteil nicht in reiner Form, sondern als Lösung, z. B. in Phthalsäuredimethylester, eingesetzt.

Bei der Härting von Stratyl A28<sup>46</sup> bei 80°C mit 0,5 bis 2 Gew.-% Benzoylperoxyd (BPO) oder HTA wird die kürzeste Gelzeit mit 2 Gew.-% HTA erzielt, während bei kleineren Initiator Mengen mit BPO die kürzeren Gelzeiten erhalten werden (Abb. 10). Bei der mit BPO initiierten Härting steigt nach der Gelierung die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit die Temperatur im Polyesterharz sehr stark an, wobei Spitzentemperaturen von über 200°C erreicht werden. Solche Rapidpolymerisationen haben wohl den Vorteil sehr kurzer Härtingzeiten, weisen jedoch wegen des sehr schnell und ungleich erfolgten Volumenschwundes innere Spannungen und ungenügende mechanische Eigenschaften auf. Beim Einsatz kleinerer Mengen BPO und einer geschickteren Temperaturführung ist es möglich, einen gleichmäßigeren Polymerisationsverlauf auch mit BPO

<sup>46</sup> Polyester-Styrol-Lösung der Firma Saint-Gobain, Paris.

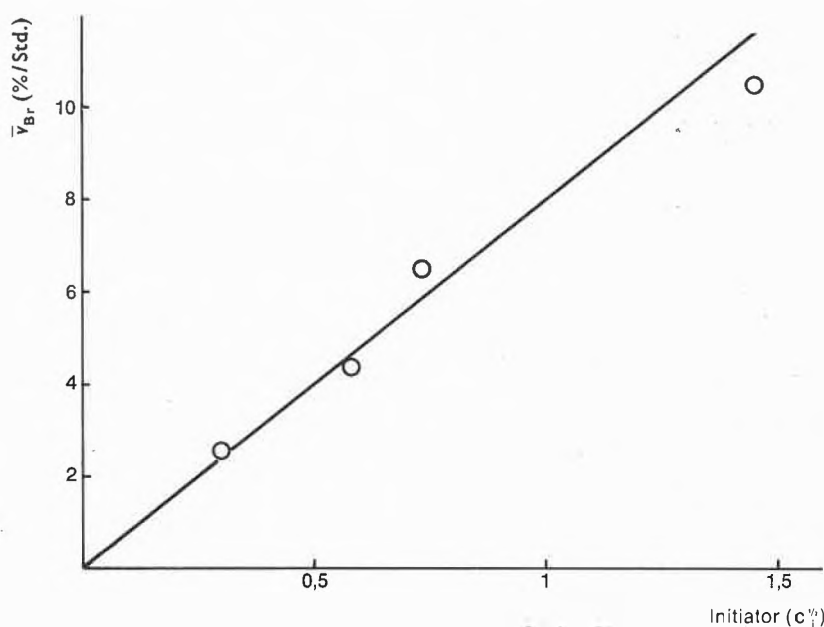


Abb. 9. Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Substanz unter Stickstoff mit je 0,5 Gew.-% autoxydiertem Hydratropaaldehyd bei 80°C. Mittlere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit gegen Quadratwurzel der Peroxydkonzentration (m äquiv. Peroxyd/g Hydratropaaldehyd) im Hydratropaaldehyd

zu erzielen, wenn längere Gel- und Härtingszeiten in Kauf genommen werden. Bei der mit HTA initiierten Härting steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Gelierung gleichmäßiger an, und die Spitzentemperaturen liegen etwa 100°C tiefer, d. h. daß dieser Härtingsprozeß leichter zu kontrollieren ist und spannungsfreie Polymerisate erhalten werden können.

Polymerisationszeiten und Prüfwerte einer weiteren Polyester-Styrol-Lösung, Palatal P6<sup>47</sup>, enthält Tabelle 12.

Die Güte der einzelnen Initiatoren soll nach den folgenden Gesichtspunkten diskutiert werden:

- nach der benötigten Härtingszeit, inkl. Gelzeit;
- nach der benötigten Nachhärtingszeit, und
- nach den mechanischen Eigenschaften der Polymerisate.

Gelzeit wird dabei die Zeit genannt, nach welcher das Harz nicht mehr gießfähig ist, nachdem das auf 80°C erwärmte Palatal P6 mit dem Initiator verrührt und in die auf 80°C vorgewärmte Plattenform gegossen wurde.

Härtingszeit ist die Zeit, nach der das Harz soweit erhärtet ist, daß entformt werden kann, wobei Endhärte und Endfestigkeit nicht immer erreicht sind. Kurze

<sup>47</sup> Polyester-Styrol-Lösung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein.

Härtingszeiten sind für eine optimale Ausnützung der Formen von Bedeutung.

Nachhärtingszeit ist die Zeit, welche das Polymerisat nachgetempert werden muß, damit die erforderliche Endhärte und Endfestigkeit erreicht wird.

Tabelle 12 zeigt, daß mit 1 Gew.-% HTA und 2 Gew.-% Lauroylperoxyd (LPO) identische Gelzeiten erhalten werden, während BPO annähernd die doppelte Gelzeit benötigt. Extrem kurze Gelzeiten können durch die kombinierte Anwendung von PAA mit BPO und LPO erzielt werden. Während gelagerter PAA identische Gelzeiten wie PAA aufweist, zeigen PAA (50%) und HTA kürzere Gelzeiten. Wie die Gelzeiten verhalten sich auch die Härtingszeiten, wobei mit HTA nur 16 Minuten benötigt werden. Wird die Härte<sup>48</sup> als Maß für das vollständige Auspolymerisieren genommen, zeigen BPO und LPO nach 30 Minuten Nachhärtingszeit bei 80°C genügend hohe Härtegrade, während PAA wie PAA (50%) erst nach einer weiteren Stunde Nachtempern bei 100°C die erforderliche Härte aufweisen. PAA (gel.) und HTA benötigen sogar 15 Stunden Nachhärtingszeit bei 110°C. Der Vergleich der Schlagbiegefestigkeitswerte<sup>49</sup> von Polymerisaten mit der nötigen Vickershärte zeigt, daß PAA mit 8,9 cmkg/cm<sup>2</sup> sowohl BPO mit 2,9 und LPO mit 4,4 cmkg/cm<sup>2</sup> überlegen ist. Die übrigen Schlagbiegefestigkeitswerte liegen nahe dem Wert, den LPO aufweist. Die Biegefestigkeitswerte<sup>50</sup>, die mit PAA und HTA erhalten werden, liegen durchschnittlich höher als die mit BPO und LPO erzielten Werte, sofern genügend nachgetempert wird. Wie mit BPO und LPO werden auch mit PAA und HTA gelbstichige Polymerisate erhalten, wenn extrem lange nachgetempert wird. PAA verfärbt dabei die Polymerisate stärker als HTA.

<sup>48</sup> Härte in Vickersgraden, gemessen mit Wolpert-Mikrotester, 136° Diamantpyramide, 100 g Belastung.

<sup>49</sup> Schlagbiegefestigkeit nach DIN 53453 mit Dynstatgerät.

<sup>50</sup> Biegefestigkeit nach DIN 53452 mit Dynstatgerät.

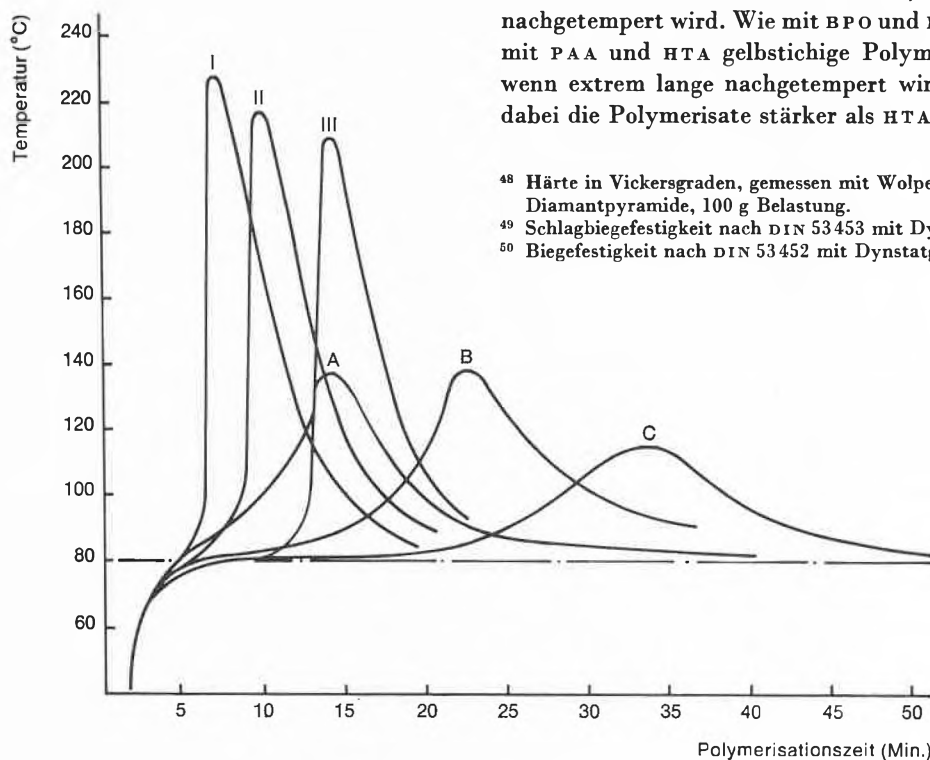


Abb. 10. Härtingkurven der Polyester-Styrol-Lösung Stratyl A 28 (St-Gobain) bei 80°C mit Benzoylperoxyd und Hydratropaaldehyd als Initiatoren

I: 2 Gew.-% BP	Gelzeit 5,5 Min.	A: 2 Gew.-% HTA	Gelzeit 3,5 Min.
II: 1 Gew.-% BP	Gelzeit 7,75 Min.	B: 1 Gew.-% HTA	Gelzeit 13,5 Min.
III: 0,5 Gew.-% BP	Gelzeit 11,5 Min.	C: 0,5 Gew.-% HTA	Gelzeit 22,0 Min.

Tabelle 12. Prüfwerte 3,5 mm dicker Platten aus Palatal P6 (BASF), die mit Phenylacetaldehyd, Hydratropaaldehyd, Benzoyl- und Lauroylperoxyd polymerisiert wurden\*

Initiator Art +	Menge (Gew.-%)	Polymerisationszeiten					Mechanische Eigenschaften					Aussehen der Platten
		Gel- zeit	Här- tungs- zeit	Nachhärtungszeit			Härte (°Hv)	Schlag- festigkeit		Biege- festigkeit		
				(Min. bei 80°C)	(Min. bei 80°C)	(Min. bei 80°C)		(Std. bei 100°C)	(Std. bei 110°C)	Ø	max.	
BPO	2	38	44	30	-	-	25,1	2,9	3,7	920	1370	schwach bräunlich
LPO	2	22	26	30	-	-	24,5	4,4	6,2	600	885	leicht gelblich
PAA	1	21	31	30	-	-	0,8	8,0	12,5	155	175	leicht gelblich
PAA	1	21	31	30	1	-	23,5	8,9	13,8	1035	1160	schwach bräunlich
PAA + BPO	1 + 1	11	13	30	-	-	22,2	3,6	5,5	840	1170	leicht gelblich
PAA + LPO	1 + 1	4	14	30	-	-	22,3	1,4	2,1	610	665	leicht gelblich
PAA (gel.)	1	20	26	30	1	-	9,0	3,8	3,9	830	970	farblos
PAA (gel.)	1	20	26	30	1	15	22,8	3,6	5,5	1020	1235	gelblich
PAA (gel.)	2	21	23	30	1	-	8,0	4,6	4,8	790	855	farblos
PAA (gel.)	2	21	23	30	1	15	29,1	4,2	5,1	970	1150	gelblich
PAA (50%)	1	17	24	30	1	-	20,2	4,5	6,0	1185	1290	farblos
PAA (50%)	2	16	23	30	1	-	18,1	3,9	4,5	1155	1240	farblos
HTA	1	13	18	30	1	-	10,9	3,9	4,9	730	860	farblos
HTA	1	13	18	30	1	15	25,6	3,6	5,2	995	1280	schwach gelblich
HTA	2	9	16	30	1	-	9,7	4,0	6,0	680	785	farblos
HTA	2	9	16	30	1	15	27,0	2,9	5,3	1120	1290	schwach gelblich

\* BPO = Benzoylperoxyd, rein; LPO = Lauroylperoxyd, rein; PAA = Phenylacetaldehyd, rein; PAA (gel.) = Phenylacetaldehyd, rein, nach etwa viermonatiger Lagerung; PAA (50%) = Phenylacetaldehyd 50prozentig in Phthalsäuredimethylester gelöst; HTA = Hydratropaaldehyd, 98/100prozentig.

Anhand der Herstellung glasfaserverstärkter Polyesterplatten aus Vestopal A<sup>51</sup> kann gezeigt werden, daß PAA wie BPO bei der Härtung unter Druck bei sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden kann, wobei Preßzeiten von nur 15 Sekunden bis zur Entformung nötig sind. Die Prüfwerte für die Härtung mit PAA zeigen im Vergleich zu BPO geringere Biegefestigkeit, dafür größere Durchbiegung und Schlagfestigkeit<sup>52</sup>.

Beim heutigen Stand der Polyester-Härtungstechnik stellt die Herstellung von dünnwandigen Formteilen, wie Wellplatten, mit Peroxydinitiatoren keine Probleme, da die Temperaturführung leicht zu beherrschen ist. Obschon es möglich ist, mit  $\alpha$ -Phenylcarbonylnitiatoren dünnwandige Formteile mit zum Teil verbesserten Schlag- und Biegefestigkeiten herzustellen, nehmen wir an, daß wegen der erforderlichen längeren Nachhärtungszeit  $\alpha$ -Phenylcarbonylnitiatoren bei der Herstellung dünnwandiger Formteile von geringer Bedeutung sein werden.

Hingegen sehen wir interessante Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung dickwandiger und komplizierter Formteile aus Polyesterharzen, die bis heute wegen der schwer kontrollierbaren Polymerisationswärme und den durch Volumenschwund hervorgerufenen Schwierigkeiten nur mit Epoxyharzen hergestellt werden konnten<sup>53</sup>.

<sup>51</sup> Polyester-Styrol-Lösung der Chemischen Werke Hüls AG, Marl.

<sup>52</sup> Die Prüfwerte in Tabelle 13 wurden uns freundlicherweise von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellt.

<sup>53</sup> H. REMBOLD und R. KELLER, *Kunststoffe* 54 (1964) 554.

Tabelle 13. Prüfwerte glasfaserverstärkter 4 mm dicker Platten aus Vestopal A (CWH), hergestellt im Preßverfahren in beheizten Metallformen mit Phenylacetaldehyd und Benzoylperoxyd  
Glasgehalt: 50 bis 53%; Preßdruck 30 kg/cm<sup>2</sup> (Versuchsnummer 165/166)

Polymerisations- bedingungen und Prüfwerte	Phenylacet- aldehyd 50% (4 Teile/100 Teile Vestopal A)	Benzoyl- peroxyd 50% (4 Teile/100 Teile Vestopal A)
Preßzeit		
und -temperatur	(Sek., °C)	15 bei 140°
Nachhärtungszeit		15 bei 140°
und -temperatur	(Std., °C)	12 bei 120°
Biegefestigkeit	(kg/cm <sup>2</sup> )	2930
Durchbiegung	(mm)	10,2
Schlagfestigkeit	(cmkg/cm <sup>2</sup> )	130,4
Gewichtsverlust	(%)	2,5
		3630
		7,8
		121,5
		0,2

Im Kunststofflaboratorium der Micafil AG, Zürich, wurden von REMBOLD und KELLER<sup>53</sup> aus Vestopal A<sup>51</sup> und  $\alpha$ -Phenylcarbonylnitiatoren Isolatorstützen mit eingegossenen Messingarmaturen hergestellt, die bisher nur aus Epoxyharzen gegossen werden konnten. Obschon die Bruchkräfte bei Verwendung von Epoxyharzen rund 20% höher liegen, wird damit gezeigt, daß die Verwendung von  $\alpha$ -Phenylcarbonylnitiatoren den Polyester-Gießharzen neue Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Der Firma Degussa in Frankfurt am Main danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.