

## Über den Mechanismus der Mischpolymerisation I

Von Prof. Dr. H. MARK, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn

Zum Verständnis der Mischpolymerisation sind erforderlich: 1) Differentielle Messungen der Zusammensetzung eines Mischpolymeren in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Monomeren-Mischung aus der das Mischpolymerisat hergestellt wurde. Aus ihnen kann ein Mischpolymerisationsdiagramm konstruiert werden. 2) Phänomenologische Wiedergabe der Diagramme durch die Mischpolymerisationsgleichung, in der die beiden Wechselwirkungsparameter  $r_1$  und  $r_2$  oder  $\alpha$  und  $\beta$ , die durch Experimente für jedes Monomerenpaar bestimmt werden können. 3) Rationelle Zurückführung von  $\alpha$  und  $\beta$  auf die  $e$  und  $Q$ -Werte der beiden miteinander reagierenden Monomeren und Aufstellung einer Beziehung zwischen den beiden charakteristischen Größen  $e$  und  $Q$  und der Natur des Substituenten an der Doppelbindung.

### 1. Einleitung

Das Prinzip der Mischpolymerisation ist seit vielen Jahren bekannt und seine Anwendung hat zu einer großen Reihe wissenschaftlich und technisch interessanter Verbindungen geführt, die zunächst rein empirisch durch Mischung der Monomeren und Polymerisation unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Man machte die Erfahrung, daß es gewisse Paare von Monomeren gibt, die sehr glatt miteinander polymerisieren, so zwar, daß die chemische Zusammensetzung des Polymeren stets gleich oder ähnlich der Zusammensetzung jener Monomeren-Mischung ist, aus welcher das Polymere hergestellt wird. Andererseits gibt es wieder Paare, in welchen das eine Monomere eine starke Tendenz zeigt für sich allein zu polymerisieren, wodurch im Anfang der Reaktion ein Produkt entsteht, welches dieses Monomere in großem Überschuß enthält. Dadurch verarmt die Monomeren-Mischung an dieser Komponente und im späteren Verlauf der Reaktion, bei höheren Umsetzungen (80 bis 90%) wird ein Produkt gebildet, in dem das andere Monomere im Überschuß vorhanden ist. Es sieht so aus, als ob die Paare der ersten Art die Tendenz zeigen miteinander zu polymerisieren, während die Paare der zweiten Art auseinander zu polymerisieren trachten. Dieses Bestreben ist manchmal deutlich, manchmal weniger deutlich ausgesprochen, es hängt von der Temperatur, vom Lösungsmittel usw. ab und ist offenbar auf die Existenz gewisser allgemeiner Regeln über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter organischer Verbindungen zurückzuführen, deren Kenntnis sowohl theoretisch als auch praktisch sicherlich von erheblichem Interesse wäre. Es scheint nun, daß in den letzten Jahren durch die Arbeiten einer Reihe von Forschern, wie *Alfrey, Evans, Fordyce, Goldfinger, Lewis, Mayo, Price, Wall und Walling* recht erhebliche Fortschritte in dem Verständnis der Mischpolymerisation wenigstens auf einem Teilgebiet erzielt werden konnten, nämlich auf dem Gebiete der Radikal katalysierten Polymerisation von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen. Dieser Aufsatz soll einen kurzen Bericht über diese Fortschritte geben.

### 2. Disposition

Es erscheint geraten in drei Schritten einem Verständnis der gegenwärtigen Situation zuzustreben:

1. Welche Art von Versuchen und Messungen müssen wir anstellen, um quantitative Resultate über Mischpolymerisation zu erhalten? Diese Messungen führen zunächst zur Aufstellung von Tabellen, welche die abhängige Variable als Funktion der unabhängigen an den Meßpunkten enthalten. Diese Tabellen können auch in Kurven ausgedrückt werden, die dann ein anschauliches und quantitatives Bild des vorliegenden Sachverhaltes geben.

2. Als nach einiger Zeit eine größere Anzahl solcher Mischpolymerisations-Diagramme vorlagen, regte sich naturgemäß der Wunsch nach einer Gleichung, welche diese Diagramme phänomenologisch auf die Grundgesetze der Kinetik einfacher Polymerisationsvorgänge zurückzuführen gestattet. Eine solche Gleichung wurde beinahe gleichzeitig und unabhängig

von *Alfrey und Goldfinger, Lewis und Mayo, Wall und Simha und Branson* abgeleitet; sie enthält gewisse Parameter, welche das miteinander reagierende Paar von Monomeren kennzeichnen. Sind diese Parameter ( $r_1$  und  $r_2$ ) einmal für ein bestimmtes Paar von Vinyl-Derivaten bekannt, dann kann man durch Einsetzen in die Mischpolymerisationsgleichung das dazugehörige Diagramm berechnen und genau vorhersagen welche Zusammensetzung ein Mischpolymerisat haben wird, das aus einer gegebenen Mischung der beiden Monomeren bei Beginn der Reaktion hervorgeht. An Stelle einer Kurve für jedes Monomeren-Paar haben wir jetzt eine allgemeine Beziehung – die Mischpolymerisationsgleichung – an der Spitze und für jedes Paar von Monomeren zwei Parameter, die, zusammen mit der Gleichung die chemische Zusammensetzung aller möglichen Mischpolymerisate zwischen den gemessenen Monomeren festlegen.

3. Der nächste Schritt zu einem besseren Verständnis der Mischpolymerisation wurde kürzlich von *Alfrey und Price* getan; er besteht in einer zahlenmäßigen Zurückführung der oben erwähnten empirischen Parameter  $r_1$  und  $r_2$  auf die spezielle chemische Zusammensetzung der miteinander reagierenden Monomeren. Es war allen beteiligten Forschern schon früh aufgefallen, daß die Substituenten an der Doppelbindung der monomeren Vinyl-Derivate die früher erwähnten Tendenzen zum Zusammen- bzw. Auseinander-Polymerisieren bestimmen. *Alfrey und Price* versuchten daher die phänomenologischen Größen  $r_1$  und  $r_2$ , die sich immer auf ein Paar von Monomeren beziehen auf zwei andere Größen  $e$  und  $Q$  zurückzuführen, welche für ein individuelles Monomeres charakteristisch sind und daher nur von der speziellen Struktur dieses Monomeren, das heißt also von der Natur des Substituenten an der Doppelbindung abhängen. Die Schlußfolgerungen sind ähnlich denen, die bei der Aufstellung der Substitutionsregeln am Benzolring erfolgreich waren; es werden im wesentlichen zwei Einflüsse berücksichtigt:

- a) daß ein Substituent einer Doppelbindung negative Ladungsdichte entweder zuführen, oder entziehen kann und daher die Doppelbindung entweder negativ oder positiv auflädt ( $e$ -Wert in Gleichung 5) und
- b) daß ein Substituent ein freies Radikal, das im Laufe der Polymerisationsreaktion aus einer Doppelbindung entsteht mehr oder weniger erfolgreich zu stabilisieren vermag, je nachdem er dem freien, ungepaarten Elektron mehr oder weniger viele Resonanz-Möglichkeiten bietet ( $Q$ -Wert in Gleichung 5).

*Alfrey und Price* haben gezeigt, wie man die empirischen Parameter  $r_1$  und  $r_2$  durch die strukturellen Größen  $e$  und  $Q$  ausdrücken kann, wobei hervorgehoben werden muß, daß die Theorie in ihrer jetzigen, vorläufigen Form nur für einfache Vinyl- und Vinyliden-Derivate gilt, die eine freie Methylen-Gruppe aufweisen und keine allzugroßen Substituenten tragen. Zieht man diese Einschränkung in Betracht, so kann man sagen, daß die Vorhersagen der Theorie durch die vorliegenden Experimente zahlenmäßig sehr befriedigend bestätigt werden.

### 3. Experimentelle Grundlagen für die Theorie der Mischpolymerisation

Wir kommen nun auf unsere erste Frage zurück: Welche Experimente müssen wir machen, um die relative Reaktionsgeschwindigkeit der beiden kopolymerisierenden Monomeren zu bestimmen? Ein einfacher Weg zur Beantwortung dieser Frage ist folgender: Wir stellen eine Reihe von Mischungen der beiden Monomeren A und B her, etwa 90% A und 10% B, dann 80% A und 20% B usw. bis zur Mischung 10% A und 90% B. Diese neun Mischungen werden nun unter Hinzufügung eines radikalbildenden Katalysators wie Benzoylsuperoxyd oder Benzoldiazoniumchlorid in einen Thermostaten gebracht und es wird ein kleiner Prozentsatz jeder Mischung polymerisiert. Zum Beispiel wurde die Mischpolymerisation von Styrol und Acrylsäurenitril so untersucht, daß acht Mischungen von je 30 cm<sup>3</sup> hergestellt und bei 70° in Anwesenheit von 0,5% Benzoylsuperoxyd bis zu einem Umsatz von etwa 15% polymerisiert wurden. Die Beschränkung auf kleine Umsätze soll bewirken, daß der Aufbau der gemischten Makromolekeln bei praktisch konstanter Zusammensetzung des Monomeren-Gemisches erfolgt: wir führen eine differentielle Mischpolymerisation bei konstantem Verhältnis A : B aus. Um eine bestimmte, niedrige Umsetzung – meistens zwischen 10 und 20% zu erreichen, muß man natürlich die beiläufige Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion durch Vorversuche bereits festgestellt haben. Wenn die Umsetzung in den verschiedenen Proben den gewünschten Grad erreicht hat, wird die Reaktion durch Hinzufügung eines Unterbrechers beendet, das Produkt, welches meist in der Monomeren-Mischung löslich ist, durch Methylalkohol gefällt, mehrmals gewaschen, nochmals in einem geeigneten Mittel gelöst, wiederum gefällt, gewaschen, getrocknet und endlich chemisch im Hinblick auf den relativen Gehalt an A und B analysiert. Diese Analyse ist bei einem Mischpolymerisat von Styrol und Acrylsäurenitril relativ einfach, da der Stickstoff-Gehalt des Polymeren alle nötigen Aufschlüsse gibt. In anderen Beispielen, wie Mipolame oder Igelite kann man den Chlor-Gehalt zur Bestimmung benutzen, in einzelnen Fällen, wie Buna S oder Butylkautschuk, wo zwei Kohlenwasserstoffe als Komponenten erscheinen, ist die Analyse des Mischpolymerisates nicht ganz so einfach. Man muß hier entweder kompliziertere Methoden heranziehen, oder man kann das Gemisch der verbleibenden Monomeren untersuchen und aus ihm einen Schluß auf die Zusammensetzung des Polymeren ziehen. Wenn man dann auf einem dieser Wege die Zusammensetzung der 8 oder 9 Mischpolymerisate ermittelt hat, die durch differentielle Kopolymerisation aus den verschiedenen Monomeren-Mischungen erhalten worden sind, konstruiert man ein Mischpolymerisations-Diagramm, indem man das gefundene Verhältnis a/b der beiden Komponenten in der polymeren Phase über dem entsprechenden Verhältnis A/B in der monomeren Phase aufträgt. Bild 1 zeigt ein solches

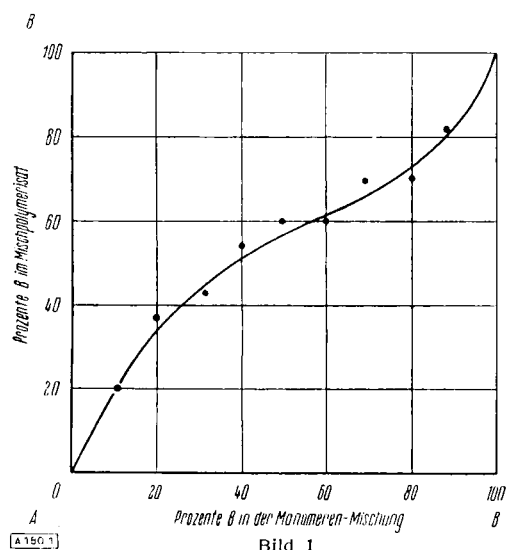


Bild 1

Diagramm für den obenerwähnten Fall der Mischpolymerisation von Styrol und Acrylsäurenitril bei 70°.

In den letzten Jahren sind eine große Zahl (etwa 100–150) solcher Diagramme für die verschiedensten Monomeren unter verschiedenartigen Bedingungen ermittelt worden. Die Reaktionen wurden bei verschiedenen Temperaturen, mit verschiedenen Superoxyden, in verschiedenen Lösungsmitteln, in Suspension und Emulsion ausgeführt und die Resultate in Form von Tabellen und Kurven mitgeteilt; sie stellen das unmittelbare Ergebnis der experimentellen Untersuchung dar und besitzen in vielen Fällen einen erheblichen Grad von Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

### 4. Die phänomenologische Theorie der Mischpolymerisation

Als im Laufe der Zeit mehr und mehr solche Diagramme bekannt wurden, regte sich naturgemäß der Wunsch, die Gesetzmäßigkeit, welche offenbar in ihnen verborgen liegt, zunächst einmal in Form einer Gleichung empirisch zu formulieren, um sie dann später als Folge der speziellen Struktur der miteinander reagierenden Monomeren auch zahlenmäßig verstehen zu können. Die ersten Schritte in dieser Richtung sind vor etwa zehn Jahren von Dostal<sup>1)</sup>, Norrich und Brockmann<sup>2)</sup> und von Jenckel<sup>3)</sup> unternommen worden; die endgültige Aufstellung der Differentialgleichung für Mischpolymerisation erfolgte jedoch erst 1944, beinahe gleichzeitig und unabhängig durch Alfrey und Goldfinger<sup>4)</sup>, Lewis und Mayo<sup>5)</sup>, Wall<sup>6)</sup> und Simha und Branson<sup>7)</sup>. Zum Verständnis des folgenden sei auf den wesentlichen Inhalt dieser Gleichung wenigstens ganz kurz eingegangen.

In einem reagierenden System zweier Monomere, in welchem auf irgendeine geeignete Weise freie Radikale erzeugt worden sind, werden zwei verschiedene Arten von reaktionsfähigen Kettenenden zu unterscheiden sein; solche, die ein Radikal des Monomeren A und solche, die eines des Monomeren B am Ende besitzen.

Jedes der reaktionsfähigen Kettenenden wird mit beiden Monomeren reagieren können und wir haben daher im Ganzen vier mögliche Wachstumsprozesse

- Radikal A· reagiert mit Molekel A ....  $k_{11}$
- Radikal A· reagiert mit Molekel B ....  $k_{12}$
- Radikal B· reagiert mit Molekel A ....  $k_{21}$  und
- Radikal B· reagiert mit Molekel B ....  $k_{22}$ .

Die vier spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  und  $k_{22}$  werden im allgemeinen verschieden sein und von den Substituenten in den beiden Monomeren abhängen. Fassen wir ein reaktionsfähiges Kettenende ins Auge, das in einem bestimmten Moment von einem Radikal A· gebildet wird, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für den Eintritt von A oder B im nächsten Wachstumsprozeß durch  $k_{11}/k_{12}$  bestimmt. Wir wollen diese Größe hier mit  $\alpha$  bezeichnen; in der gegenwärtig üblichen Nomenklatur ist sie als  $r_1$  bekannt<sup>8)</sup>. Wenn  $\alpha$  groß ist so bedeutet dies, daß die Reaktion von Radikal A· mit Molekel A gegenüber derjenigen von Radikal A· mit Molekel B a priori bevorzugt ist; die tatsächliche Geschwindigkeit des relativen Eintrittes von A und B wird natürlich nicht nur von  $\alpha$ , sondern auch vom Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten in dem Monomeren-Gemisch abhängen. Bei gleicher Konzentration aber ist  $\alpha$  ein direktes Maß für die relative Geschwindigkeit mit der ein A-Kettenende mit den beiden Monomeren reagiert; es ist ein Parameter, der offenbar von der Natur beider Monomeren abhängt, weil er eine Wechselwirkung, nämlich eine chemische Reaktion zwischen ihnen zum Ausdruck bringt. Eine völlig analoge Betrachtung gilt auch für die Anlagerung von A und B an solche Kettenenden, die in einem gegebenen Augenblick von einem Radikal des Monomeren B, das heißt von B· gebildet werden. Die maßgebende Größe für das Verhältnis der Wachstumsreaktionen B· mit A bzw. B· mit B ist jetzt  $k_{21}/k_{22}$ ; wir wollen sie mit  $\beta$  bezeichnen; gewöhnlich wird das Symbol  $r_2$  verwendet.

<sup>1)</sup> Mh. Chem. 69, 424 [1936].

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. [London], A 171, 147 [1939].

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. A, 190, 24 [1941].

<sup>4)</sup> J. chem. Physics, 12, 205, 322 [1944].

<sup>5)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 [1944].

<sup>6)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 66, 2050 [1944].

<sup>7)</sup> J. Chem. Physics, 12, 253 [1944].

<sup>8)</sup> Vgl. T. Alfrey, F. R. Mayo u. F. T. Wall; J. Polymer. Sci. 1, 581 [1946].

Da die beiden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  die relativen a priori Wahrscheinlichkeiten der Anlagerung von A bzw. B an A· bzw. B· völlig bestimmen, läßt sich mit ihrer Hilfe die relative Häufigkeit beider Monomeren im Mischpolymerisat berechnen; wir haben sie lediglich mit den geeigneten Konzentrationen der Monomeren und der Radikale zu multiplizieren. Die Monomeren-Konzentrationen sind durch das gewählte Mischungsverhältnis von A und B für jeden Versuch experimentell gegeben, die Radikal-Konzentrationen können mit Hilfe der *Bodensteinschen* Bedingung des stationären Zustandes aus den Monomer-Konzentrationen unschwer berechnet werden. In dieser Weise gelangt man zu der Beziehung

$$\frac{b}{a} = \alpha \frac{B}{A} \cdot \frac{A + \beta B}{A + \alpha B} \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten: a und b die Konzentrationen der Komponenten im Mischpolymerisat, A und B die entsprechenden Konzentrationen in der Monomeren-Mischung, aus der das Polymere gewonnen wurde und  $\alpha$  und  $\beta$  die Verhältnisse der vier Wachstumsreaktionsgeschwindigkeiten  $k_{11}/k_{12}$  bzw.  $k_{21}/k_{22}$ .

Wenn eine Reihe von Messungen vorliegt, aus denen ein Diagramm wie in Bild 1 konstruiert worden ist, dann kann man aus ihnen mit Hilfe der Gleichung (1) die Zahlenwerte von  $\alpha$  und  $\beta$  ohne Schwierigkeit ableiten. Man hat nur für zwei oder mehr gemessene Punkte die gewählten Werte von A und B in die rechte, die dazugehörigen gemessenen Werte a und b in die linke Seite der Gleichung einzusetzen und das erhaltene System für die beiden unbekannten  $\alpha$  und  $\beta$  zu lösen. Umgekehrt kann man aus gegebenen Werten von  $\alpha$  und  $\beta$  das Mischpolymerisationsdiagramm für ein bestimmtes Paar von Monomeren eindeutig konstruieren, indem man diese Werte in die rechte Seite der Beziehung (1) einführt und dann für verschiedene, willkürlich angenommene Monomeren-Mischungen A/B die Zusammensetzung des Mischpolymerisates berechnet.

Um eine besonders anschauliche und nützliche Seite der beiden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  kennen zu lernen, betrachten wir noch kurz Gleichung (1) für sehr große Werte von A bzw. B. Im Falle sehr großen Überschusses von A, werden im Wesentlichen nur Kettenenden von der Form A· in dem System vorhanden sein, und die Mischpolymerisation wird im wesentlichen durch den Wert von  $\alpha$  allein bestimmt. Wir befinden uns in der linken, unteren Ecke des Diagramms des Bildes 1 und die Neigung mit der die Mischpolymerisationskurve aus diesem Punkte austritt wird durch den Wert von  $\alpha$  bestimmt. Ist  $\alpha$  gleich Eins, dann treten A und B mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die Makromolekel ein und die Kurve beginnt mit einer Neigung von 45°. Ist  $\alpha$  sehr groß, dann ist der Eintritt von A gegenüber dem von B sehr begünstigt und die Mischpolymerisationskurve beginnt mit einer sehr flachen Steigung ( $k_{11} \gg k_{12}$ ); ist endlich  $\alpha$  sehr klein ( $k_{12} \gg k_{11}$ ) dann tritt B viel schneller ein als A und die Kurve steigt steil aus dem linken unteren Eckpunkt auf. Man sieht, daß  $\alpha$  nichts anderes ist als der Cotangens des Neigungswinkels der Mischpolymerisation gegen die X-Achse im A-Punkt. Ähnlich kann man sich klar machen, daß  $\beta$  der Tangens des entsprechenden Neigungswinkels im B-Punkt ist und es ist auch einleuchtend, daß diese beiden Grenzwinkel die ganze Kurve eindeutig bestimmen, da sich ja beim Weitergehen entlang der A-B Monomeren-Achse nur das Konzentrationsverhältnis der reagierenden Komponenten ändert, nicht aber ihre spezifische Reaktionsfähigkeit.

An Stelle eines ganzen Diagramms brauchen wir jetzt für ein gegebenes Monomeren-Paar nur die beiden Werte  $\alpha$  und  $\beta$  zu kennen um den Verlauf der Mischpolymerisation im ganzen Bereich von A zu B zahlenmäßig vorherzusagen. Die Mitteilung der experimentellen Ergebnisse läßt sich nunmehr auf eine Tabelle reduzieren, in die für jedes Paar von Monomeren die beiden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  eingetragen sind. Tabelle 1 gibt eine Auswahl von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werten für besonders wichtige und wohluntersuchte Komponenten.

Diese Art der analytischen Darstellung experimenteller Befunde über Mischpolymerisation bildet den Abschluß der Leistungsfähigkeit der phänomenologischen Theorie und liefert eine einfache und übersichtliche Beschreibung der beobachteten

Monomerenpaar	$\alpha$	$\beta$
Dichlorstyrol - Styrol . . . . .	5,0	0,8
Styrol - Acrylsäure-methylester . . . . .	1,33	0,2
Styrol - Maleinsäure-diäthylester . . . . .	0,2	0,0
Dichlorstyrol-Acrylsäure-methylester . . . . .	1,0	0,05

Tabelle 1  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte für einige Paare von Monomeren

Tatsachen; sie stellt aber keine Beziehung zwischen Reaktionsfähigkeit und Molekelstruktur her und bietet daher keine Erklärung der Erscheinungen.

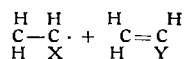
## 5. Ein Versuch zur Rationalisierung des Verhaltens von Monomeren in der Mischpolymerisation

Eine große Verbesserung unseres Verständnisses wäre offenbar dann möglich, wenn es gelänge an Stelle der Wechselwirkungsparameter  $\alpha$  und  $\beta$  andere Größen zu setzen, die nur von der Struktur eines der beiden reagierenden Monomeren abhängen und daher charakteristische Größen für ein individuelles Vinyl- oder Vinyliden-Derivat darstellen. Wir sind ja im allgemeinen gewöhnt, das Verhalten einer Substanz auf die Struktur ihrer Molekeln zurückzuführen und beschreiben diese Struktur durch charakteristische Größen wie Polarisierbarkeit, Dipolmoment, Eigenfrequenzen usw. Es liegt daher nicht fern, nach Größen zu suchen, die für ein bestimmtes Monomeres eigentümlich sind und aus denen sich die Wechselwirkungsgrößen  $\alpha$  und  $\beta$  mit Hilfe einer geeigneten Beziehung aufbauen lassen. Nehmen wir an, wir könnten solche Größen für jedes Monomere definieren (und es wird sich zeigen, daß der Vorgang von *Alfrey* und *Price* tatsächlich zur Aufstellung eines Paares solcher Größen e- und Q- führt) und nehmen wir ferner an, daß wir aus den e- und Q-Werten für die beiden reagierenden Monomeren A und B die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  berechnen können, dann wäre ein großer Schritt nach vorwärts gemacht. Wir könnten z. B. aus den e- und Q-Werten für zehn Monomere die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte und damit die Mischpolymerisationskurven von allen möglichen Paarungen der zehn Monomeren (das sind 450) vorausberechnen. Der Vorteil wäre ähnlich jenem, der erzielt wird, wenn man zur Aufstellung einer Gittersystematik die Konstanten, oder doch wenigstens annähernd konstanten Radien der einzelnen Ionen benützt oder wenn man in der Vorhersage der Substitution am Benzolring die ortho- und para- bzw. meta-dirigierende spezifische Wirkung einzelner Substituenten auf ihre chemische Natur zurückzuführen in der Lage ist. Bei der Auswahl der geeigneten Größen für den vorliegenden Zweck wird es sich empfehlen, die Bedeutung von  $\alpha$  und  $\beta$  als Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeiten im Auge zu behalten und zunächst einmal die Natur von  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  und  $k_{22}$  näher zu analysieren. Im allgemeinen kann eine Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante geschrieben werden als

$$k = Z S e^{-E/RT} = F e^{-E/RT} \quad (2)$$

Hierin bedeutet Z den allgemeinen Ansatz für die Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Teilchen je cm<sup>3</sup> und sec bei gegebener Einheitskonzentration. Dieser Faktor hängt von der Temperatur nur wenig ab (er ist im allgemeinen proportional  $\sqrt{T}$ ) und ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Masse der Reaktionsteilnehmer. Solange wir Mischpolymerisationen von Monomeren wie Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäureester und deren Derivate im Temperaturbereich zwischen 30 und 120° betrachten, wird sich Z von Fall zu Fall nur relativ wenig ändern. Die Molekulargewichte aller in Frage kommenden Monomeren liegen zwischen 60 und 200 und diejenigen mit höherem Molekulargewicht werden gewöhnlich bei etwas höherer Temperatur polymerisiert, so daß Z wegen seiner Proportionalität zu  $\sqrt{T/M}$  sich nicht viel mehr als um einen Faktor von 1,5 oder 2 ändern wird, wenn man die Reaktionskonstanten  $k_{11}$  und  $k_{12}$  bzw.  $k_{21}$  und  $k_{22}$  betrachtet. *Alfrey* und *Price* haben daher die sicherlich plausible und näherungsweise wahrscheinlich auch berechtigte Vereinfachung gemacht Z als unabhängig von den Indizes der vier verschiedenen Wachstumsreaktionen anzusehen. Der Faktor S in Gleichung (2) bringt den Einfluß der sterischen Hinderung zur Geltung und kann in gewissen Fällen sehr kleine

Werte ( $10^{-4}$  und kleiner) annehmen. Bei Abwesenheit sterischer Hinderung wird man erwarten, daß S den Wert Eins annimmt, was auch bei nicht zu kompliziert gebauten Reaktionsteilnehmern und bei Ausschluß von Kettenreaktionen im allgemeinen zutrifft. Sterische Hinderung durch große und sich "gegebenen Falles abstoßende Gruppen wird dann dadurch zum Ausdruck gebracht, daß S Werte annimmt, die kleiner, und in manchen Fällen sogar viel kleiner sind als Eins. Nun wird sicherlich bei den verschiedenen Wachstumsreaktions-Konstanten  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  und  $k_{22}$  die Natur der Substituenten an der Doppelbindung einen merklichen Einfluß auf S ausüben, der von der speziellen Kombination der beiden Indizes abhängen wird. Auch hier haben *Alfrey* und *Price* eine vereinfachende und sicherlich nur annähernd gültige Annahme eingeführt, nämlich die, daß bei Mischpolymerisation von Monomeren die eine freie  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzen, die Natur der Substituenten von nicht allzugroßem Einfluß auf die Anlagerung des nächsten Monomeren sein wird. Dies ist vor allem dann plausibel wenn die Anordnung der Substituenten in der 1-3-Folge sich vollzieht wie dies von *Marvel* und anderen in vielen Fällen experimentell nachgewiesen worden ist. Ein Wachstumsschritt kann hier



dargestellt werden, das in der Tat den Einfluß etwaiger sterischer Hinderung wegen der relativ großen Entfernung der beiden Substituenten X und Y als nicht besonders groß erscheinen läßt. Immerhin muß man darauf gefaßt sein, daß bei sehr großen Substituenten wie in Vinyl-naphthalin, Vinylcarbazol, Vinylfluoren usw. ein gewisser Einfluß der sterischen Hinderung bemerkbar sein könnte und man wird bei der Anwendung der Theorie diese Fälle besonders im Auge behalten müssen.

Im Sinne dieser beiden vereinfachenden Annahmen können wir die beiden Faktoren Z und S in Gleichung (1) in einen Faktor F zusammenziehen, der von den speziellen Indizes 1 und 2 im wesentlichen nur wenig abhängt. Was nun die Aktivierungsenergie E anbelangt, so übt sie sicherlich den entscheidenden Einfluß auf den Zahlenwert der vier Wachstumskonstanten aus. Wenn wir an einen bestimmten Fall, z. B.  $k_{12}$  denken, so handelt es sich hier um die Reaktion des Radikals  $\text{A}\cdot$ , welches in diesem Augenblick das Ende der wachsenden Kette bildet, mit der Molekel B, welche das nächste Kettenglied darstellen wird. Die Aktivierungsenergie einer solchen Reaktion wird sich irgendwie zusammensetzen aus einem Beitrag A, der die Reaktionsfähigkeit des Radikals  $\text{A}\cdot$  zum Ausdruck bringt, aus einem anderen Beitrag  $q_2$ , der die herannahende Molekel charakterisiert und schließlich, im Sinne des in neuerer Zeit viel diskutierten Einflusses der elektrischen Induktion organischer Molekeln<sup>9)</sup> von einem Beitrag, der das

$$E_{12} = r_1 + q_2 + \frac{e_1 e_2}{D}$$

Produkt der wechselwirkenden Ladungen  $e_1$  und  $e_2$  enthält. Wir werden daher schreiben:  $k_{12} = F e^{-1/RT} \left( r_1 + q_2 + \frac{e_1 e_2}{D} \right)$  (3)  
D = effektive Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums.

Um nun den Parameter  $\alpha$  zu erhalten, haben wir das Verhältnis der beiden Größen  $k_{11}$  und  $k_{12}$  zu bilden. Der Faktor F hebt sich dabei wegen der gemachten vereinfachenden Annahmen heraus, ebenso auch der Einfluß von r, da ja die beiden Größen  $k_{11}$  und  $k_{12}$  die Addition von A bzw. B an dasselbe Radikal  $\text{A}\cdot$  beschreiben.

Was übrig bleibt ist  $\alpha = k_{11}/k_{12} = e^{-1/RT} \left[ (q_1 - q_2) + \frac{e_1(e_1 - e_2)}{D} \right]$  (4)  
Wir wollen hier noch  $e^{-q_1/RT}$  und  $e^{-q_2/RT}$

durch die Größe  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  ersetzen, da der exponentielle Charakter dieser Faktoren in der weiteren Diskussion keine Rolle spielt und erhalten:

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-1/RT} \frac{e_1(e_1 - e_2)}{D} \quad (5)$$

Hierin bedeuten  $Q_1$  und  $Q_2$  die „Reaktionsfähigkeiten“ der beiden miteinander um das Radikal  $\text{A}\cdot$  konkurrierenden Monomeren A und B, während  $e_1$  und  $e_2$  die effektiven positiven oder negativen Überschussladungen der miteinander reagierenden Molekelteile charakterisieren. Ziehen wir noch den Ausdruck  $1/RTD$  im Exponenten in den Faktor

F, so erhalten wir schließlich für  $\alpha$ :  $\alpha = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)}$  (6a)

und für  $\beta$  entsprechend:  $\beta = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_2(e_1 - e_2)}$  (6b)

Wir wollen nochmals wiederholen unter welchen vereinfachenden und sicherlich nicht ganz zutreffenden Bedingungen die beiden Beziehungen (6a) und (6b) Gültigkeit beanspruchen:

- Die zu vergleichenden Mischpolymerisationen sind bei nicht zu verschiedenen Temperaturen, sagen wir im Bereich zwischen  $50^\circ$  und  $80^\circ$  ausgeführt; die Dielektrizitätskonstanten der Reaktionsmedien sind nicht zu verschieden; diese Einschränkungen erlauben das Unterdrücken der Faktoren  $RTD$  und des temperaturabhängigen Anteils von Z.
- Die reagierenden Monomeren tragen Substituenten nur auf einer Seite der Doppelbindung; die Substituenten selbst sind weder zu groß noch zu stark polar. Diese Bindungen ermöglichen das Wegheben der massenabhängigen Anteile von Z und der sterischen Faktoren S.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wollen wir die Theorie zunächst nur auf einfache Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen anwenden und die beiden Relationen (6a) und (6b) etwas näher betrachten. Im Prinzip ist durch sie die früher erwähnte Unzulänglichkeit der phänomenologischen Theorie bereits behoben, denn es werden die beiden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$ , die als Wechselwirkungsgrößen von beiden Indizes 1 und 2 abhängen auf die vier neuen Kenngrößen  $e_1$ ,  $Q_1$  und  $e_2$ ,  $Q_2$  zurückgeführt, von denen je ein Paar für eines der beiden reagierenden Monomeren charakteristisch ist, von dem anderen Partner jedoch nicht mehr abhängt. Es sind daher die e- und Q-Werte strukturabhängige Größen, die im wesentlichen von der Natur des Substituenten an der Doppelbindung bestimmt sein werden, denn wovon sonst sollte die „Mischpolymerisierbarkeit“ eines Monomeren abhängen? Wenn es in irgend einer Weise gelänge, diese e- und Q-Werte für eine größere Zahl von Monomeren entweder experimentell zu bestimmen oder theoretisch irgendwie, wenn auch nur angenähert, zu ermitteln, so würden die Gleichungen (6a) und (6b) bedeuten, daß man für alle möglichen Paarungen jener Monomeren, für die wir die e- und Q-Werte kennen, die  $\alpha$  und  $\beta$ -Werte berechnen und damit vorhersagen kann, welche chemische Zusammensetzung ein Mischpolymerisat besitzt, das aus einer gegebenen Monomeren-Mischung erhalten wurde. Diese Vorhersage erfolgt auf Grund von Zahlen, deren jede nur von der Struktur eines der beiden Monomeren abhängt und daher ein für alle Mal festgelegt werden kann und sich bei der Betrachtung verschiedener Paarungen nicht mehr ändert.

Es sei hier vorausgeschickt, daß umfangreiche Experimente zahlreicher Forscher<sup>10)</sup> in der Tat zu dem Schlusse führen, daß die „Mischpolymerisierbarkeit“ von Vinyl- und Vinyliden-Derivaten aus den strukturabhängigen Größen e und Q im Umweg über die Wechselwirkungsgrößen  $\alpha$  und  $\beta$  mit recht zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden kann. Wir wollen uns noch zuerst der Frage zuwenden: Wie hängen eigentlich bei einem gegebenen Monomeren der e- und Q-Wert von der Natur des Substituenten ab? Offenbar hat die ganze bisherige Entwicklung und Gedankenführung nur dann theoretischen Sinn und praktische Bedeutung, wenn sich zwischen dem chemischen Charakter des oder der Substituenten, wie Cl,  $\text{CH}_3$ , CN,  $\text{C}_6\text{H}_5$  usw. und dem e- bzw. Q-Wert des betreffenden Monomeren wenigstens angenähert gewisse einfache Beziehungen herstellen lassen.

## 6. Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten

Fassen wir zunächst den e-Wert ins Auge und erinnern wir uns, daß er die effektive, positive oder negative Überschussladung des reagierenden Teiles des betrachteten Monomeren darstellt. Der reaktionsfähige Bereich des Monomeren bei der Polymerisation ist naturgemäß die Doppelbindung und wir werden daher zu der Frage geführt: wie beeinflusst ein gegebener Substituent die Elektronenverteilung einer aliphatischen Doppelbindung? Wahrscheinlich wird man nicht sehr fehlgehen, wenn man antwortet: er beeinflusst sie im Prinzip ähnlich wie er die Elektronenverteilung im Benzolring beeinflusst. Läßt man diesen Schluß gelten, so werden wir auf wohlbekannte und experimentell gut begründete Gedankengänge geführt, die man für unseren Zweck etwa folgendermaßen zusammenfassen kann:

Es gibt Substituenten wie CN, COOR oder  $\text{NO}_2$ , die dem Benzolring negative elektrische Ladungsdichte entziehen und ihm daher eine effektive

<sup>10)</sup> Vgl. die Literaturübersicht am Ende dieser Arbeit sowie das ausführliche Buch von T. Alfrey: „Copolymerization“, Interscience Publishers; New York 1949 und den zusammenfassenden Artikel von Lewis, Mayo und Walling, Chem. Rev. 1949.

<sup>9)</sup> Vgl. besonders C. C. Price; „Reactions at the Double Bond“, Interscience Publishers; New York 1946.

positive Gesamtladung erteilen; wenn sie dasselbe auch mit der aliphatischen Doppelbindung tun, dann werden wir schließen, daß es gewisse Monomere gibt, deren reaktionsfähiger Bereich, nämlich die Doppelbindung, eine positive Überschußladung trägt. Ordnet man die wichtigsten Gruppen nach der Stärke dieses Effektes, so erhält man: CN, NO<sub>2</sub>, COOR, Cl.

Demgemäß wären Nitroäthylen (das aber nicht stabil ist) und Acrylsäurenitril stark „positive“ Monomere, Acrylsäureester wären mäßig „positiv“ während Vinylidenchlorid und Vinylchlorid schwache positive Überschußladungen an der Doppelbindung tragen.

Es gibt auch Substituenten wie OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, die an den Benzolring und demgemäß auch an die aliphatische Doppelbindung negative Ladungsdichte abgeben und daher den reaktionsfähigen Bereich der betreffenden Monomeren negativ aufladen. Ordnet man diese Gruppen wieder entsprechend, so erhält man: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>.

Man sieht daraus, daß p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol und Styrol selbst als stark „negative“ Monomere anzusprechen sind, während Butadien, Isopren, Vinylacetat und Vinylmethyläther mäßig negative Monomere darstellen.

Schließlich gibt es Substituenten, wie H, F oder Kombinationen von Substituenten wie CH<sub>3</sub> und Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CN, welche die Elektronenverteilung in der Molekel nicht erheblich ändern und daher die Doppelbindung im wesentlichen neutral belassen.

In erster Näherung können wir daher die verfügbaren Monomeren in drei Gruppen einteilen:

- a) Positive, wie Vinylidencyanid, Fumarsäurenitril, Cyanacrylsäureester, Acrylsäurenitril, Acrylsäureester, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid usw.
- b) Neutrale (von der Natur aus oder kompensiert) wie Äthylen, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Phenylacrylsäureester, p-Dichlorstyrol usw. und
- c) Negative, wie p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol, Styrol, Isopren, Butadien, Vinylester, Vinyläther und Vinylketone.

Der physikalische Sinn des Exponentialfaktors in den Gleichungen (6a) und (6b) ist nun offenbar der: Nehmen wir an, daß das reaktionsfähige Kettenende A· in einem gegebenen Augenblick von dem Radikal eines positiven Monomeren, sagen wir Acrylsäurenitril gebildet wird und daß ein positives und ein negatives Monomere sagen wir Acrylsäurenitril und Styrol, um dieses Radikal konkurrieren; dann wird natürlich wegen der elektrischen Gesamtanziehung die Anlagerung des negativen Partners gegenüber jener des positiven Partners bevorzugt sein. In Gleichung (6a) ist dies dadurch bewirkt, daß wegen der relativen Größe von  $e_1$  und  $e_2$  und wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens der Ausdruck  $e^{-e_1(e_1-e_2)}$  sehr kleine Werte annimmt. Dies bedeutet aber, daß  $k_{12}$  sehr groß ist gegen  $k_{11}$ , was eben die Bevorzugung der Reaktion  $A \cdot + B \rightarrow AB$  gegenüber der anderen Möglichkeit  $A \cdot + A \rightarrow AA$  beinhaltet.

Verhältnisse wie die eben geschilderten, werden immer obwalten, wenn ein positives und ein negatives Monomere miteinander kopolymerisieren. Wegen des verschiedenen Vorzeichens wird die Tendenz dahingehen ein mehr oder weniger regelmäßiges Abwechseln der beiden Partner in der Kette herbeizuführen; solche Fälle sind wohl bekannt und von recht erheblicher praktischer Bedeutung; sie sollen später noch im Einzelnen besprochen werden. Erhebliche Unterschiede in der effektiven Ladung der empfindlichen Bezirke der Reaktionsteilnehmer führen also zu einer Tendenz häufiger Abwechslung der Komponenten in der Makromolekel und daher wirklich zu einer intimen, molekularen Mischung der Partner im Mischpolymerisat.

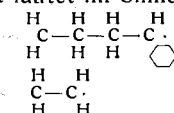
Wenn andererseits die Ladungen  $e_1$  und  $e_2$  gleich groß sind und gleiches Vorzeichen haben, sind die Exponentialfaktoren in den Ausdrücken für  $\alpha$  und  $\beta$  gleich Eins und das Ergebnis der Mischpolymerisation wird im wesentlichen durch  $Q_1$  und  $Q_2$  und nicht so sehr durch  $e_1$  und  $e_2$  bestimmt werden; wir wollen uns daher jetzt der Besprechung der Größe  $Q$  zuwenden. Sie ist im wesentlichen auch eine Exponentialfunktion, deren negativer Exponent jene Aktivierungsenergie darstellt, welche nötig ist um die Anlagerung des ankommenden Monomeren an das Radikal am Kettenende zu bewirken. Diese Aktivierungsenergie wird sicherlich vom Substituenten an dem herankommenden Monomeren abhängen und die Frage ist wieder: Können wir von anderen Reaktionen in der organischen Chemie Anhaltspunkte über die Bedeutung von  $Q$  und seine Abhängigkeit von der Natur des Substituenten gewinnen? Die Substitutionsregeln an aromatischen Kernen werden zu diesem Zweck allerdings nicht geeignet sein, weil sie in den meisten Fällen nicht über freie

Radikale, wahrscheinlich eher über instabile Zwischenprodukte gehen. Es gibt aber genug neuere Untersuchungen über Reaktionen zwischen Radikalen und Molekeln, die reichliches und zum Teil auch sehr aufschlußreiches quantitatives Material über den Einfluß gewisser Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit enthalten<sup>11)</sup>.

Jenes Ergebnis, das für unsere Überlegungen von besonderer Wichtigkeit ist, kann etwa so formuliert werden: Wenn eine organische Molekel mit einem freien Radikal so reagieren kann, daß als unmittelbares Reaktionsprodukt wieder ein freies Radikal entsteht, ist die Reaktion immer dann begünstigt, wenn das entstehende Radikal stabiler ist als das ursprüngliche. Nehmen wir zum Beispiel ein Kettenende von der



Struktur wie es im Polyäthylen vorkommt und fragen wir uns, ob die Anlagerung einer Styrolmolekel an ein solches Kettenende ein häufiger Vorgang sein wird oder nicht. Die Antwort lautet im Sinne der obigen Ausführungen: Wenn das neugebildete Radikal



stabiler ist als das ursprüngliche

dann wird die Anlagerung bevorzugt sein, das heißt, die Aktivierungswärme  $q$  wird klein und die Reaktionsfähigkeit  $Q$  des herankommenden Monomeren wird entsprechend groß sein. Auf diese Weise gelangen wir zu einem neuen Einteilungsprinzip der Monomeren, je nachdem ob sie nach vollzogener Anlagerung an die wachsende Kette ein stabiles Radikal bilden oder nicht. Im ersteren Fall sind sie durch einen hohen Wert der Größe  $Q$  charakterisiert, im letzteren Fall durch einen niedrigen. Zu der elektrischen Überschußladung der Doppelbindung, die positiven und negativen Sinn haben kann, tritt hier als zweiter Faktor die Stabilität der Radikale am wachsenden Kettenende, eine Größe, die sich nur in einem Sinne von sehr kleinen zu sehr großen Werten erstreckt.

So wie früher erhebt sich auch hier die Frage: Wie beeinflusst ein gegebener Substituent die „Reaktionsfähigkeit“ eines Monomeren und damit den für dieses Monomere charakteristischen  $Q$ -Wert? Die Antwort wird offenbar sein: Jene Substituenten, die für das entstehende Radikal eine starke Stabilisierung durch Resonanz bewirken, erteilen dem Monomeren einen hohen  $Q$ -Wert. Styrol und Acrylsäurenitril zum Beispiel haben hohe  $Q$ -Werte, weil die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- und CN-Gruppe mehrere Strukturen annehmen können, die für das freie Elektron des Radikals Resonanzmöglichkeiten bieten und es daher stabilisieren. Andererseits haben Äthylen oder Vinylfluorid sehr niedrige  $Q$ -Werte, weil dem freien Radikal, das aus ihnen im Falle der Anlagerung an ein Kettenende gebildet wird, keine Stabilisierungsmöglichkeiten durch Resonanz zur Verfügung stehen. Stellen wir wieder eine Liste wichtiger Monomere mit steigender Reaktionsfähigkeit (zunehmendem  $Q$ -Wert) auf, so erhalten wir:

Äthylen, Vinylfluorid, Propylen, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylsäureester, Acrylsäurenitril, Styrol, p-Nitrostyrol, Vinylnaphthalin, Phenylacrylsäurenitril usw.

Wir sehen somit, daß die beiden Größen  $e$  und  $Q$  in charakteristischer, aber durchaus verschiedener Weise von der Natur der Substituenten abhängen und daher ein zweifaches Einteilungsprinzip der Monomeren ermöglichen. Die eine Größe  $e$  erstreckt sich in zwei Richtungen „plus“ und „minus“ und ordnet die Monomeren nach der Größe und dem Vorzeichen der Überschußladung am empfindlichen Bereich; die andere Größe  $Q$  erstreckt sich nur in einer Richtung und klassifiziert die Monomeren nach der Größe der Resonanz-Stabilisierung, die der Substituent dem freien Radikal gewährt.

Unter diesen Umständen ist es naheliegend, zur Gewinnung einer bequemen Übersicht eine  $e$ - $Q$ -Ebene zu konstruieren und alle interessierenden Monomere in diese Ebene mit ihren  $e$ - und  $Q$ -Werten einzutragen. Auf diese Weise erhält man eine Landkarte für Mischpolymerisation, die offenbar eine klare und einfache Darstellung der obwaltenden Verhältnisse gibt und außerdem auch praktisch von Interesse ist. Denn für jedes Monomere, dessen Koordinaten in der  $e$ -,  $Q$ -Ebene bekannt sind,

<sup>11)</sup> Vgl. den ausgezeichneten zusammenfassenden Artikel von F. R. Mayo u. Ch. Walling, Chem. Rev. 27, 351 [1940].

können wir mit Hilfe von (6a) und (6b) vorhersagen, wie es mit jedem anderen Monomeren kopolymerisieren wird, dessen Koordinaten ebenfalls gegeben sind. Solange die e- und Q-Werte für nur wenige (3 oder 4) Monomere bekannt waren, bot die Verwendung der e-, Q-Ebene keine besonderen Vorteile, heute aber, wo durch die systematischen Untersuchungen von *Alfrey, Bartlett, Fordyce, Lewis, Mayo, Price, Walling* und ihren Mitarbeitern bereits 25–30 Monomere mit recht erheblicher Sicherheit in der Karte lokalisiert sind, bedeutet die Hinzufügung eines neuen Mitgliedes, daß man sofort weiß, wie dieses mit allen anderen bereits lokalisierten Monomeren kopolymerisieren wird. Eine recht ausführliche und kritische Überprüfung vieler Einzelfälle hat in der Tat ergeben<sup>12)</sup>, daß viele Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen widerspruchsfrei in der e-, Q-Ebene angeordnet werden

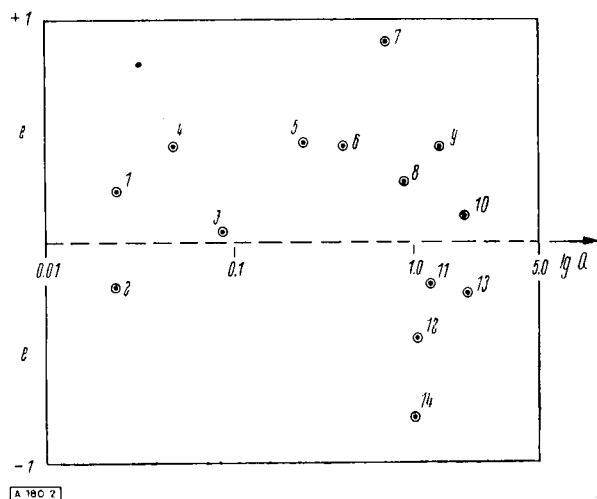


Bild 2

1. Vinylchlorid, 2. Vinylacetat, 3. Vinylbromid, 4. Allylchlorid, 5. Vinylidenchlorid, 6. Methylacrylat, 7. Acrylonitril, 8. Methylmethacrylat, 9. Methylvinylketon, 10. p-Cyanostyrol, 11. p-Chlorstyrol, 12. p-Methylstyrol, 13. α-Vinylpyridin, 14. Styrol

<sup>12)</sup> Vgl. C. C. Price, J. Polymer. Sci. 3, 772 [1948].

können, so daß die chemische Zusammensetzung der Mischpolymerisate ihrer möglichen Paarungen mit recht zufriedenstellender Genauigkeit aus ihren Koordinaten vorausberechnet werden kann.

Bild 2 gibt eine Darstellung der e-, Q-Ebene mit den wichtigsten Monomeren, so wie sie uns heute zur Verfügung steht; ihre Anwendung liegt nach dem hier Gesagten auf der Hand. Die genauere Beschreibung einiger allgemeiner Grundsätze über Mischpolymerisation, die sich aus dieser Karte ergeben und ihre praktische Anwendung in gewissen wichtigen Einzelfällen soll in einer zweiten Arbeit dargestellt werden.

Eingeg. am 29. Dezember 1948. [A 180]

#### Literatur-Übersicht

- 1930 T. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3213 [1930].  
 1936 H. Dostal, Mh. Chem 69, 424 [1936].  
 1939 R. G. W. Norrish u. E. F. Brockman, Proc. Roy. Soc. [London] A, 171, 147 [1939].  
 1941 E. Jenckel, Z. physik. Chem. A, 190, 24 [1941].  
 1944 T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. Chem. Physics. 12, 205, 322 [1944].  
 F. R. Mayo u. F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 [1944].  
 R. Simha u. H. Branson, J. Chem. Physics. 12, 253 [1944].  
 F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2050 [1944].  
 1945 T. Alfrey u. E. Lavin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2044/9 [1945].  
 T. Alfrey u. E. Merz, Polymer Bull. 1, 69 [1945].  
 F. M. Lewis, F. R. Mayo u. W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1791 [1945].  
 C. Walling u. E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1774 [1945].  
 1946 T. Alfrey, A. I. Goldberg u. W. P. Hohenstein, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2464 [1946].  
 T. Alfrey u. J. G. Harrison, ebenda 68, 299 [1946].  
 T. Alfrey, F. G. Mayo u. F. T. Wall, J. Polymer Sci. 1, 581 [1946].  
 T. Alfrey, E. Merz u. H. Mark, ebenda 1, 37 [1946].  
 P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1495 [1946].  
 E. Merz, T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. Polymer Sci. 1, 75 [1946].  
 I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1781 [1946].  
 C. Walling u. E. R. Briggs, ebenda 68, 1774 [1946].  
 1947 T. Alfrey u. C. C. Price, J. Polymer Sci. 2, 101 [1947].  
 C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. „The Labile Molecule“, 1917, 7.  
 R. G. Fordyce, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1903 [1947].  
 R. G. Fordyce u. E. C. Chapin, ebenda 69, 581 [1947].  
 R. G. Fordyce u. G. E. Ham, ebenda 69, 695 [1947].  
 F. R. Mayo, F. M. Lewis u. C. Walling, Trans. Faraday Soc. „The Labile Molecule“, 1947, 295.  
 C. C. Price, ebenda, S. 304.  
 1948 P. Agron, T. Alfrey, et al., J. Polymer Sci. 3, 157 [1948].  
 T. Alfrey u. S. Greenberg, ebenda 3, 297 [1948].  
 E. C. Chapin, G. E. Ham u. R. G. Fordyce, J. Amer. Chem. Soc. 70, 538 [1948].  
 K. W. Doak, ebenda 70, 1525 [1948].  
 R. G. Fordyce, E. C. Chapin u. G. E. Ham, ebenda 70, 2489 [1948].  
 F. M. Lewis, C. Walling, et al., ebenda 70, 1519, 1523, 1527, 1529, 1533 [1948].  
 C. C. Price, J. Polymer Sci. 3, 772 [1948].  
 C. Walling, et al. J. Amer. Chem. Soc. 70, 1537, 1543, 1544 [1948].

## Studien zur Oxydation von Aldehyden

Dr. H. JOCKUSCH, Farbwerke Höchst

Aus Untersuchungen über die Wirkung der Schwermetall-Katalysatoren bei der Oxydation der Aldehyde, die seit 1943 in Höchst durchgeführt wurden, wird über die Wirkung von Mangan auf die Acetaldehyd-Oxydation berichtet. Während bei der nicht katalysierten Reaktion das zerfallende Peroxyd direkt die Reaktionskette veranlaßt, verbraucht Mn(II)-salz den Peroxyd-Sauerstoff zunächst unter Übergang in eine höhere Oxydationsstufe und ergibt so eine Induktionsperiode.

Die Reaktion der reinen Aldehyde mit Sauerstoff ist eingehend untersucht worden und die Ergebnisse sind vor allem in einer Arbeit von *Bodenstein*<sup>1)</sup> zusammengefaßt. Danach handelt es sich um eine Kettenreaktion, die einer besonderen Startreaktion bedarf, um dann in einer langen Kette gleichartiger Reaktionsschritte abzulaufen.

I. Start:  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{O}_2$ , Peroxyd zerfällt unter Radikalbildung  
 Radikal  $\text{R} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$

II. Kette:  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OO})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$   
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OO})-\text{O}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})-\text{O}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$

Die Kette wird durch eine besondere „Kettenabbruchreaktion“ zum Stillstand gebracht. Weiter ist bekannt, daß das Primärprodukt dieser Reaktion, die Persäure, in einer unabhängigen Folgereaktion mit Aldehyd weiterreagiert. Vermutlich bildet sich eine Anlagerungsverbindung, die durch innere Umsetzung in Säureanhydrid und Wasser zerfällt. Je nach den Versuchsbedingungen tritt dann eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse zu 2 Mol Säure ein.

Die Wirkung der Schwermetall-Katalysatoren auf den Verlauf der Reaktion ist nur wenig bearbeitet worden. Dabei spielen

diese, insbesondere das Mangan, für die technische Ausführung der Reaktion eine große Rolle. Nur durch Zusatz der Schwermetallsalze, die die Anreicherung der explosiblen Peroxyd-Verbindungen durch Weiterführung der Reaktion verhindern, ist es z. B. möglich, gefahrlos in großem Maßstab Acetaldehyd zu Essigsäure zu oxydieren. Unsere Untersuchungen verfolgten das Ziel, die Rolle des Mangan-Salzes in allen Einzelheiten aufzuklären.

Die Untersuchungen wurden bei Normaldruck in einem Schüttelgefäß ausgeführt. Als Katalysator wurde meist Manganacetat verwendet. Die ersten Versuchsreihen (Tabelle 1) ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Mangan-Konzentration abhängig ist. Sie ist bei kleinen Konzentrationen kleiner

Nr.	Manganacetat	Temp. in °C	Sauerstoff-Aufnahme in Litern je 5 Minuten.						
			5min.	10min.	15min.	20min.	25min.	30min.	Gesamt
2	0,05 g	14–17	0,42	0,45	0,47	0,50	0,37	0,33	2,54
3	0,025 g	12–16	0,42	0,42	0,35	0,33	0,32	0,23	2,07
4	0,005 g	12–16	0,52	0,33	0,28	0,17	0,12	0,10	1,52
5	0,0025 g	12–15	0,42	0,28	0,18	0,17	0,12	0,10	1,27
6	0,10 g	14–17	0,57	0,57	0,47	0,42	0,38	0,35	2,76
7	—	11–12	0,42	0,45	0,38	0,35	0,28	0,18	2,06

Tabelle 1

Acetaldehyd-Oxydation mit Sauerstoff  
 Schüttelente von 1 l Inhalt. Füllung 100 cm<sup>3</sup> Acetaldehyd = 78,3 g = 1,8 Mol, bei Versuch 2–6 mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure. Katalysator Manganacetat in 5proz. wäBr. Lösung, 0,1 g entspr. 0,4 Millimol.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 59, 480 [1940].