

Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie

H. Staudinger zum 70. Geburtstag

H. Staudinger, geboren am 23. März 1881 in Worms/Rh. feierte vor kurzem seinen 70. Geburtstag. Er habilitierte sich 1907 in Straßburg bei Thiele und wurde im gleichen Jahr a. o. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. 1912-1926 war er ordentlicher Professor für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und ab 1926 in gleicher Eigenschaft an der Universität Freiburg/Br. H. Staudinger befaßte sich zuerst mit verschiedenen Stoffklassen und Problemen der organischen Chemie, insbesondere mit den von ihm entdeckten Ketenen. Seine Lebensarbeit widmete er aber der Chemie der Makromoleküle, die er vor mehr als 30 Jahren begründete und als deren markantester Vertreter er gilt. Etwa 500 Publikationen, davon allein etwa 100 über Cellulose, 60 über Kautschuk und Isopren, sind ein beredtes Zeugnis seiner unermüdlichen Schaffenskraft. Zahlreiche Ehrungen wurden ihm zuteil, von denen neben der Mitgliedschaft in vielen in- und ausländischen wissenschaftlichen Gesellschaften die Verleihung der Emil Fischer-Gedenkmünze des Vereins Deutscher Chemiker, der Leblanc-Gedenkmünze der französischen chemischen Gesellschaft, der Kautschukplakette, des Cannizzaro-Preises, der goldenen Ehrennadel des Vereins finnischer Chemiker und der Mitscherlich-Medaille genannt seien. H. Staudinger ist Ehrendoktor der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universität Mainz.

Er gibt die von ihm begründete Zeitschrift „Die makromolekulare Chemie“ heraus.

Betrachtet man die Entwicklung der organischen Chemie bis zum Jahre 1920, so kann man deutlich feststellen, daß das Interesse der meisten Chemiker Verbindungen galt, deren Molegewicht nicht höher als etwa 1000 liegt. Die Gründe hierfür sind mannigfacher Natur. Die niederinolekularen Verbindungen sind meist relativ leicht flüchtig oder kristallisiert; sie lassen sich durch Destillation oder Umkristallisation reinigen. Ferner ist die Zahl der reaktiven Stellen in den Molekülen begrenzt; man hat also Aussicht, durch gut übersehbare chemische Eingriffe Auskunft über die Konstitution zu erhalten. Zudem sind auf Grund der Wertigkeit der beteiligten Atomarten die Möglichkeiten für den Aufbau von Molekülen aus einer kleinen Anzahl von Atomen schon sehr groß und wachsen natürlich mit dieser Anzahl. Man zog es deshalb verständlicherweise vor, die Strukturlehre Kekulés und die sich daraus ergebenden Folgerungen für Konstitution und Konfiguration an einfachen Molekülen erst eingehend zu prüfen, bevor man höhermolekulare Stoffe untersuchte. Es zeigte sich dabei auch deutlich, daß mit steigender Molekülgröße die Schwierigkeit der Bearbeitung der Stoffe zunimmt. Befreite Beispiele hierfür sind in jeder Klasse organischer Verbindungen zu finden, sowohl in den homologen Reihen als auch beim Übergang von monofunktionellen zu bi-, tri- und oligofunktionellen Verbindungen.

Die Untersuchungen Emil Fischers an Sacchariden, an Depsiden, an Aminosäuren und Oligopeptiden zeigen dies besonders eindringlich. Auch der überragenden Experimentierkunst dieses Forschers gelang es nur, etwa 20 Aminosäuren zu einem Oligopeptid aneinander zuketten und in einem anderen Fall eine definierte Verbindung von der Molekülgröße ca. 4000 zu synthetisieren.

Die organische Chemie kannte aber zur damaligen Zeit eine Reihe von Naturstoffen, wie Kautschuk, Cellulose, Stärke und Proteine, die keineswegs in ihren Rahmen paßten, die nicht ein-

mal mit den üblichen Methoden bearbeitet werden konnten und deren Aufbau man deshalb nicht erkennen konnte. Nur eine Aussage schien ziemlich sicher; ihre Molekülgröße mußte größer sein als diejenige der destillierbaren und kristallisierbaren Verbindungen, wenn man einen Molekülbau im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre annahm. Mit dieser Annahme begann H. Staudinger seine Arbeiten¹⁾.

Entscheidend für die experimentellen Arbeiten war der Gedanke, möglichst einfach gebaute Modellverbindungen heranzuziehen. Es waren dies die Polyoxymethylene, das Polystyrol, die Polyacrylsäure, das Polyäthylenoxyd, um nur die wichtigsten zu nennen, dazu die Naturstoffe Kautschuk und Cellulose, deren Bruttoformel und thermischer bzw. hydrolytischer Abbau die Annahme „hochpolymerer Verbindungen“ nahelegte. Die Untersuchung einer großen Zahl verschiedener Stoffe erwies sich als sehr günstig. Sie ermöglichte es, allgemeingültige Erkenntnisse zu gewinnen und anomale Erscheinungen als solche zu erkennen.

Die hochmolekulare Chemie hätte wohl einen ruhigen und geradlinigen Weg eingeschlagen, wenn nicht gleichzeitig von anderer Seite Vorstellungen entwickelt worden wären, die sehr bewußt die Gültigkeit der klassischen Strukturlehre für die in Rede stehenden Stoffe bezweifelten und deren Bereich auf den gasförmigen und allenfalls gelösten Zustand beschränkten. Die von A. Werner geschaffene Lehre der Komplexverbindungen bot die Möglichkeit zur Abkehr von molekularen Betrachtungsweisen. Die Annahme von besonderen Kristallgitterkräften zwischen den röntgenographisch erkennbaren „Individualgruppen“ (M. Bergmann) oder „Mikrobausteinen“ (H. Mark), die den kristallisierten Stoff aufbauen und vielleicht auch in Lösung aggregiert sind,

¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1073 [1920]; 59, 3019 [1926]; diese Ztschr. 42, 37, 67 [1929].



Photo: L. Geiges

schien eine neue Deutung als „pseudo-hochmolekulare“ Stoffe nahezulegen. Zahlreiche, durchaus exakte Experimentalarbeiten an Kautschuk, Polysacchariden und Proteinen wurden in diesem Sinne gedeutet²⁾.

Demgegenüber begründete *H. Staudinger* seine Anschauungen durch konsequente Übertragung der Methoden und der Schlußweise der niedermolekularen Chemie auf die hochpolymeren Verbindungen. Er zeigte, daß „makromolekulare“³⁾ Stoffe nicht aus Molekülen einheitlicher Größe, sondern aus Gemischen von „Polymerhomologen“ bestehen, die im Bauprinzip übereinstimmen, aber sich in einigen physikalischen Eigenschaften, z. B. in der Viscosität verdünnter Lösungen und in der kryoskopisch feststellbaren Molekelform unterscheiden. Damit waren fundamentale Erkenntnisse und gleichzeitig experimentelle Methoden zur Bearbeitung der sich ergebenden Probleme gewonnen. Die Herstellung polymerhomologer Reihen gelang beim Kautschuk durch oxydativen oder thermischen Abbau, bei der Cellulose durch hydrolytischen oder autoxydativen Abbau, bei Polymerisaten ungesättigter Verbindungen oder Polykondensaten durch Variation der Herstellungsbedingungen und durch thermischen Abbau. Alle erhaltenen Substanzen ließen sich fraktionieren. Die Bestimmung der Molekelform mußte also sinngemäß Durchschnittswerte ergeben.

Der Beweis der makromolekularen Struktur hochpolymerer Verbindungen konnte aber allein durch den Beweis der Existenz polymerhomologer Reihen nicht erbracht werden, auch dann nicht, wenn die Bestimmung der Molekelform mit physikalisch-chemischen Methoden gelang. Denn diese Methoden liefern nur ein Teilchengewicht; über den Aufbau der Teilchen, ob Einzelmoleköl oder Aggregat, gestatten sie aber keine Aussage. Hier wurden von *Staudinger* zwei Methoden erdacht und an vielen Beispielen mit Erfolg angewandt, die Endgruppenmethode⁴⁾ und die Methode der polymeranalogen Umsetzung^{1),4)}.

Bei linearen Makromolekülen mit analytisch faßbaren Endgruppen mußte die Bestimmung dieser Endgruppen eine Berechnung der Molekelform gestatten; Molekelform und Endgruppengehalt mußten umgekehrt proportional sein. Diese Endgruppenmethode hat bei Polyoxymethylenen, ihren Diacetaten und Dimethyläthern zu einem vollen Erfolg geführt. Hier wurden zum ersten Male polymerhomologe Reihen vom Polymerisationsgrad 1 bis etwa 100, also mit exakter Anlehnung an niedermolekulare, destillierbare oder kristallisierbare, einheitliche Verbindungen, mit ähnlicher Sicherheit beschrieben, wie dies in der organischen Chemie niedermolekularer Stoffe üblich ist. Die Endgruppenmethode hat auch bei den Polyäthylenoxyden, bei Polyester und Polyamiden, ferner bei Polymerisaten und bei der Cellulose wertvolle Ergebnisse geliefert.

Einer allgemeinen Anwendung stehen aber gewisse Schwierigkeiten entgegen. Sie sind darin begründet, daß die Empfindlichkeit der analytischen Bestimmung der Endgruppe für sehr hochmolekulare Produkte nicht ausreicht, ferner daß Molekelforverzweigungen vorliegen können oder unbekannte Endgruppen sich der Bestimmung entziehen.

Die Anschauungen über einen Aufbau hochpolymerer Stoffe aus Individualgruppen waren schon durch solche Untersuchungen zweifelhaft geworden. Sie wurden mit durchschlagendem Erfolg durch röntgenographische Untersuchungen⁵⁾ an polymerhomologen Polyoxymethylenen widerlegt. Es ergab sich, daß die Individualgruppen dieser Stoffe kleiner als die durch Endgruppenbestimmung erhaltene Molekelform war, daß die Makromoleküle kristallisierte polymerer Stoffe sich also über zahlreiche röntgenographische Elementarzellen erstrecken.

Diese Sachlage veranlaßte *K. H. Meyer* und *H. Mark*⁷⁾ in Anlehnung an Anschauungen von *Nägeli* für kristallisierte makromolekulare Stoffe, insbes. die Cellulose, eine micellare Struktur anzunehmen; die Kristallite oder Micellen sind aus Haupt-

valenzketten, die durch „Micellarkräfte“ zusammengehalten werden, aufgebaut. Die Kolloidteilchen in Lösung sollen ebenfalls Micellen im obigen Sinne sein. Für den festen Zustand ist diese Anschauung im wesentlichen auch heute noch gültig, nicht aber für Lösungen.

Hier konnte *Staudinger* in sorgfältigen und mühevollen Arbeiten zeigen, daß die Methode der polymeranalogen Umsetzung zwar nicht, wie die Endgruppenmethode, die Möglichkeit der chemischen Molekelformbestimmung bot, wohl aber einen eindeutigen Beweis für den makromolekularen Bau eines Stoffes. Diese Methode beruht auf chemischen Umsetzungen an polymerhomologen Reihen unter Erhalt des Makromolekelerüstes, also auf Umsetzungen, die sich sozusagen an der Peripherie der Makromoleküle abspielen. Die experimentellen Schwierigkeiten liegen darin, Reaktionen zu finden, die sich an den funktionellen Gruppen der Makromoleküle abspielen, ohne daß dabei Spaltungen der Molekelformen auftreten. Durch solche Umsetzungen werden chemische und physikalische Eigenschaften, insbes. die Löslichkeit der polymeren Stoffe stark geändert, so z. B. bei der Acetylierung oder Nitrierung von Cellulosen, der Verseifung von Polyvinylacetaten oder Polyacrylestern. Ergeben Teilchengewichtsbestimmungen an den polymerhomologen Ausgangsstoffen und den entsprechenden Reaktionsprodukten in verschiedenen Lösungsmitteln jeweils übereinstimmende Polymerisationsgrade, so geschah die Umsetzung „polymeranalog“. Aus der polymerhomologen Reihe des Ausgangsstoffes ist eine polymerhomologe Reihe polymeranalog Reaktionsprodukte geworden; die gelösten Teilchen können dann nur Makromoleküle, aber keine Micellen sein. Denn die Annahme, daß sich Micellarkräfte, die ja zwischenmolekulare Kräfte sind, durch die angewandte Substitution und die Wahl eines anderen Lösungsmittels nicht ändern sollten, kann nicht aufrechterhalten werden. Polymeranaloge Umsetzungen gelangen an polymerhomologen Reihen von Kautschuk und Balata, Cellulose, Stärke und Glykogen und vielen synthetischen Produkten.

Von besonderer Beweiskraft sind die reversiblen polymeranalogen Umsetzungen. Hier wird nach einer polymeranalogen Umsetzung die entgegengesetzte polymeranaloge Umsetzung ohne Änderung des Polymerisationsgrades ausgeführt. Es gelang insbesondere bei Polysacchariden (Cellulosen, Stärken, Glykogenen) ihre Überführung in polymeranaloge Triacetate und ihre Desacetylierung zu den ursprünglichen Produkten ohne Änderung des Polymerisationsgrades, und dies jeweils an polymerhomologen Reihen.

Die experimentelle Bearbeitung der makromolekularen Stoffe erforderte einfache und eindeutige Methoden zu ihrer Charakterisierung. Hier ist es das große Verdienst *Staudingers*, die Bedeutung der Viscosität sehr verdünnter Lösungen klar erkannt zu haben. Auch die Entwicklung und Anwendung anderer physikalischer Methoden (Strömungsdoppelbrechung, osmotische Methode) gingen von *Staudinger* und seiner Schule aus.

Sehr viel Mühe und Arbeit hat *Staudinger* aufgewandt, um den Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht zu finden. Wenn auch die von ihm aufgestellte lineare Beziehung zwischen der Viscositätszahl, dem Grenzwert der spezifischen Viscosität, und dem Molgewicht nur in einigen Fällen streng erfüllt ist, so zeigt doch die Entwicklung des letzten Jahrzehnts, daß diese Beziehung als Grenzgesetz einer Exponentialfunktion oder anderer Funktionen anzusehen ist.

Um den viscosimetrischen Untersuchungen an makromolekularen Stoffen eine sichere Grundlage zu geben, hat *Staudinger* umfangreiche Arbeiten über die Viscosität von Lösungen definierter niedermolekularer Verbindungen mit kugelförmigen, kettenförmigen und verzweigten Molekülen ausgeführt. Es wurden Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Säuren, Amine, Amide untersucht. Diese Untersuchungen zeigten, daß die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter verdünnter Lösungen kugeliger Moleküle das Einsteinsche Viscositätsgesetz erfüllt, in homologen Reihen kettenförmiger Moleküle aber linear mit der Kettenlänge ansteigt. Dieser Befund ist sehr bedeutungsvoll. Er zeigt, daß die Viscosität der Lösungen von der Gestalt der gelösten Moleküle abhängt und daß kettenförmige Moleküle in Lösung nicht kugelförmig aufgerollt sein können.

²⁾ Man vergleiche z. B. die Vorträge von *M. Bergmann*, *H. Mark*, *H. Pringsheim* auf der 89. Versammlung der Ges. dtsch. Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf (23. 9. 1926), Ber. dtsch. Chem. Ges. 59, 2973, 2982, 3008 [1926].

³⁾ *H. Staudinger* u. *I. Fritsch*, Helv. Chim. Acta 5, 788 [1922].
⁴⁾ *H. Staudinger*, vergl. Ann.¹⁾ und „Die hochmolekularen organischen Verbindungen“, Springer Berlin, 1932.

⁵⁾ *H. Staudinger* u. *H. Scholz*, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 84 [1934].
⁶⁾ *H. Staudinger*, *H. Jöhner*, *R. Signer*, *G. Mie* u. *J. Hengstenberg*, Z. physikal. Chem. 126, 425 [1927].
⁷⁾ *K. H. Meyer* u. *H. Mark*, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

Es sind sicher noch zahlreiche Untersuchungen notwendig, auch mit Hilfe anderer Methoden, um die Molekelfestgestalt in Lösung aufzuklären. Der Anstoß zu diesen Untersuchungen ist aber zweifellos von Staudinger ausgegangen. Vermutlich ist die Molekelfestgestalt einer der noch nicht genügend erkannten Faktoren, die das Reaktionsgeschehen beeinflussen.

Staudinger erkannte auch bei makromolekularen Stoffen, insbes. bei Untersuchungen an Polysacchariden, den großen Einfluß der Gestalt der Makromoleküle auf die Viscosität der Lösungen. Die Natur bot die für solche Untersuchungen notwendigen Modellsubstanzen in der Cellulose und im Glykogen. Während die Viscositätszahl von Cellulolösungen oder solchen ihrer Derivate mit steigender Molekelfestgestalt weitgehend linear ansteigt, ist sie bei Lösungen von Glykogen oder seinen Derivaten unabhängig von der Molekelfestgestalt und befolgt das Einsteinsche Viscositätsgesetz. Staudinger schloß daraus, daß die Makromoleküle der Cellulose linear, diejenigen des Glykogens aber kugelig gebaut seien; diese Vorstellung ist heute auf Grund von Untersuchungen der Endgruppen und der Verzweigungsstellen sichergestellt.

Die umfassenden Untersuchungen, die hier nur angedeutet werden können, haben es Staudinger ermöglicht, eine neue Einteilung der organischen Kolloide durchzuführen⁸⁾. Die hierfür maßgebenden Gesichtspunkte sind Größe, Aufbau und Gestalt der Kolloidteilchen.

Die Arbeiten Staudingers fallen zeitlich zusammen mit der Entwicklung der Kunststoffchemie, des synthetischen Kautschuks und der synthetischen Fasern; deshalb soll nun noch ein Wort über die Bedeutung seiner Untersuchungen für

⁸⁾ H. Staudinger: Organische Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1950, S. 277ff. u. frühere Arbeiten.

die Technik gesagt werden. Staudinger hat sehr frühzeitig erkannt, daß die mechanischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe mit ihrem Aufbau aus Makromolekülen zusammenhängen. In einer Reihe von Untersuchungen wurde der Zusammenhang zwischen Molekelfestgestalt und mechanischen Eigenschaften bei Kautschuk, bei Cellulose und bei synthetischen hochmolekularen Stoffen aufgezeigt. Es ist deshalb sehr verständlich, daß die Technik sich dieser Erkenntnisse bedient und in steigendem Maße dazu übergeht, die makromolekulare Struktur der Polymerisate, Polykondensate und Naturstoffe zu untersuchen, um ihre Eignung für technische Zwecke zu prüfen. Die Entwicklung synthetischer Werkstoffe erfolgt heute auf der Grundlage der makromolekularen Chemie.

Das Bild der Entwicklung der makromolekularen Chemie wäre aber unvollständig, wenn nicht noch besonders auf ihre biochemische Seite hingewiesen würde. Wenn sich Staudinger sehr intensiv mit der Chemie der Polysaccharide und des Kautschuks beschäftigt hat, nicht aber mit derjenigen der Proteine und der Polynucleinsäuren, so ist dies ganz bewußt geschehen. Die Fundamente der makromolekularen Chemie konnten nicht an so kompliziert gebauten Stoffen wie den Proteinen gelegt werden. Dies mußte an einfachen Modellverbindungen, an „hochpolymeren“ Stoffen, geschehen. Die größte Bedeutung werden aber die Erkenntnisse der makromolekularen Chemie einst für die Biologie haben. Hier zeigt sich ein unerschöpfliches Arbeitsfeld der organischen Chemie, die makromolekulare Biochemie⁹⁾. Möge es H. Staudinger vergönnt sein, diese zukünftige Entwicklung der makromolekularen Chemie zu sehen und an ihr wegweisend teilzunehmen.

W. Kern, Mainz [A 346]

⁹⁾ H. Staudinger: Makromolekulare Chemie u. Biologie, Wepf u. Co., Basel, 1947.

Über Ionenkettenpolymerisationen^{*}

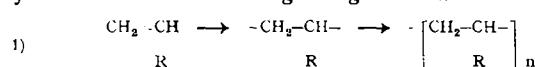
Von Dr. K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen

Nach einer Darlegung der verschiedenen Reaktionsmechanismen der Polymerisation werden ausführlich die kationische und die anionische Ionenkettenpolymerisation behandelt. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, von welchen Einflüssen der Polymerisationsverlauf abhängt. Besonders hervorgehoben werden die technisch wichtigen und wirtschaftlich bedeutenden Produkte, bei denen auch die Mischpolymerivate besprochen werden.

Reaktionsablauf und Reaktionsunterschiede bei Radikal- und Ionenkettenpolymerisationen

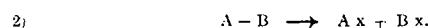
Neben der Addition ist die Polymerisation eine der wichtigsten Reaktionen der Verbindungen mit Doppelbindungen. Die Polymerisation kann wie folgt dargestellt werden:



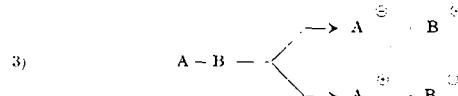
Der erste wesentliche Reaktionsschritt bei der Polymerisation vor der weiteren Verknüpfung der Einzelmoleküle ist die „Aktivierung“ der Doppelbindung, dargestellt als Aufrichtung dieser Doppelbindung.

Um die grundsätzlichen Möglichkeiten für die „Aktivierung“ zu verstehen, soll die Trennung einer einfachen Bindung betrachtet werden.

1. Das bindende Elektronenpaar wird zu 2 Einzelelektronen entkoppelt, damit zerfällt die Verbindung A–B in Radikale:



2. Ein Atom gibt seine Anteiligkeit an dem Elektronenpaar auf. Die Elektronenaffinität der Gruppe A oder B bestimmt die Richtung, in der sich das Elektronenpaar verschiebt: die Verbindung A–B dissoziert in Ionen, was nach zwei Richtungen möglich ist:

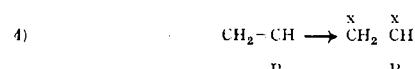


^{*} Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“, Frankfurt a.M., vom 10.–11. Juli 1950.

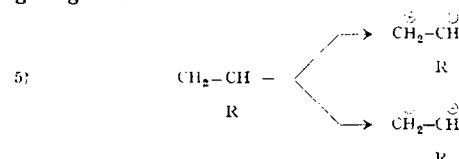
Ist A–B eine organische Verbindung, in der A und B Kohlenstoffatome sind, so kann bei der Spaltung einer C–C-Bindung in Ionen ein Kohlenstoffkation, ein Carbeniumion, oder ein Kohlenstoffanion, ein Carbeniation, entstehen. Je ähnlicher die Reste A und B sind, d. h. je symmetrischer die zu spaltende Bindung, um so eher tritt radikalische Spaltung ein. Sind die Elektronenaffinitäten der beiden Atome verschieden, so ist die Ionisation bevorzugter.

Die Entkoppelung und Verschiebung der Elektronen läßt sich auch auf die π -Elektronen der Doppelbindung übertragen.

Dem Zerfall in Radikale entspricht bei den Olefinen die Entkoppelung des π -Elektronenpaares zu einem Biradikal:



Der Dissoziation in Ionen entspricht die Verschiebung des π -Elektronenpaares zu „zwitterionischen Strukturen“. Die Richtung der Verschiebung des Elektronenpaares der Doppelbindung hängt vom Substituenten R ab und ist in zweierlei Richtung möglich:



Die Reaktionen olefinischer Doppelbindungen sind entweder über einen radikalischen oder einen polaren oder ionischen Mecha-