

Es sind sicher noch zahlreiche Untersuchungen notwendig, auch mit Hilfe anderer Methoden, um die Molekelgestalt in Lösung aufzuklären. Der Anstoß zu diesen Untersuchungen ist aber zweifellos von *Staudinger* ausgegangen. Vermutlich ist die Molekelgestalt 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 Makromolekeln auf die Viskosität der Lösungen. Die Natur bot die für solche Untersuchungen notwendigen Modellsbstanz in der Cellulose und im Glykogen. Während die Viskositätszahl von Celluloselösungen oder solchen ihrer Derivate mit steigender Molekelgröße weitgehend linear ansteigt, ist sie bei Lösungen von Glykogen oder seinen Derivaten unabhängig von der Molekelgröße und befolgt das *Einstein'sche* Viskositätsgesetz. *Staudinger* schloß daraus, daß die Makromolekeln 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 durchzuführen<sup>\*)</sup>. 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

<sup>\*)</sup> *H. Staudinger*: Organische Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1950, S. 277 ff. u. frühere Arbeiten.

die Technik gesagt werden. *Staudinger* hat sehr frühzeitig erkannt, daß die mechanischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe mit ihrem Aufbau aus Makromolekeln zusammenhängen. In einer Reihe von Untersuchungen wurde der Zusammenhang zwischen Molekelgröße 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 Biochemie<sup>\*)</sup>. Möge es *H. Staudinger* vergönnt sein, diese zukünftige Entwicklung der makromolekularen Chemie zu sehen und an ihr wegweisend teilzunehmen.

W. Kern, Mainz [A 346]

<sup>\*)</sup> *H. Staudinger*: Makromolekulare Chemie u. Biologie, Wepf u. Co., Basel, 1947.

## Über Ionenkettenpolymerisationen<sup>\*)</sup>

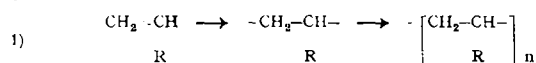
Von Dr. K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen

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 Mischpolymerisate besprochen werden.

### Reaktionsablauf und Reaktionsunterschiede bei Radikal- und Ionenkettenpolymerisationen

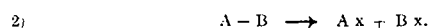
Neben der Addition ist die Polymerisation eine der wichtigsten Reaktionen der Verbindungen mit Doppelbindungen. Die Polymerisation kann wie folgt dargestellt werden:



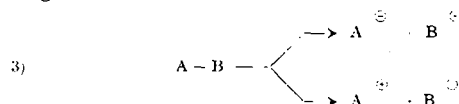
Der erste wesentliche Reaktionsschritt bei der Polymerisation vor der weiteren Verknüpfung der Einzelmolekeln ist die „Aktivierung“ der Doppelbindung, dargestellt als Aufrichtung dieser Doppelbindung.

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 dissoziiert in Ionen, was nach zwei Richtungen möglich ist:

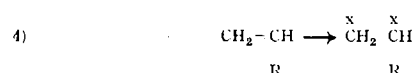


<sup>\*)</sup> Vorgetragen vor der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“, Frankfurt a.M., vom 10.–11. Juli 1950.

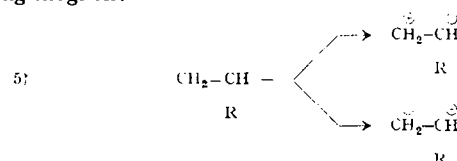
Ist A—B eine organische Verbindung, in der A und B Kohlenstoffatome sind, so kann bei der Spaltung einer C—C-Bindung in Ionen ein Kohlenstoffkation, ein Carbeniumion, oder ein Kohlenstoffanion, ein Carbenanion, entstehen. Je ähnlicher die Reste A und B sind, d. h. je symmetrischer die zu spaltende Bindung, 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  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung übertragen.

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



Der Dissoziation in Ionen entspricht die Verschiebung des  $\pi$ -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-

nismus zu verstehen. Bei der Formulierung über einen radikalischen oder ionischen Zustand handelt es sich um Grenzformulierungen. Vollzieht sich der Reaktionsablauf über polare oder ionische Strukturen, so spricht man im Sinne von *Meerwein* besser von „Kryptoionenreaktionen“<sup>1)</sup>.

Die für die Auslösung einer Polymerisation nach Gleichung 1 notwendige „Aktivierung“ der Doppelbindung kann sich über eine radikalische oder eine polare Form der ungesättigten Verbindung vollziehen. Für Vinylverbindungen muß man grundsätzlich beide Möglichkeiten, wenn man von der weiteren Möglichkeit einer Energiekette absieht, annehmen. Das Kettenwachstum bei der Polymerisation kann über einen radikalischen oder ionischen Zustand geschehen. Bei der Polymerisation von organischen Verbindungen ist also zwischen Radikalkettenmechanismus und Ionenkettenmechanismus zu unterscheiden.

Die durch Wärme oder organische Peroxyde ausgelöste Polymerisation vieler Vinylverbindungen wird allgemein als eine durch freie Radikale ausgelöste Kettenreaktion betrachtet. Wegen der großen technischen Bedeutung dieser Reaktion — gehören doch die Polymerisationen des Butadiens, Styrols, Acrylnitrils, Acrylesters, Vinylchlorids hierzu — wurde in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten die Reaktionskinetik dieser Polymerisationsart auf Grund der Radikalkettentheorie weitgehend geklärt.

Der Charakter der Polymerisation ändert sich wesentlich, wenn die Reaktion durch saure oder basische Katalysatoren ausgelöst wird.

Alle über Radikalketten ablaufenden Polymerisationen werden durch Antioxydantien, wie z. B. Phenole, oder auch durch Sauerstoff verhindert, während die durch Säuren oder Basen ausgelösten Polymerisationen nicht durch Antioxydantien hemmbar sind. Die Polymerisation der Vinyläther bei niedrigen Temperaturen wird nicht durch Antioxydantien oder Sauerstoff gehemmt<sup>2)</sup>. Ebenso läßt sich Methacrylsäureester durch Natrium in flüssigem Ammoniak in Gegenwart des Natriumsalzes des Hydrochinons polymerisieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute bleiben unverändert<sup>3)</sup>. Die Polymerisation des Styrols durch Natriumamid in flüssigem Ammoniak wird durch tert. Butylhydrochinon nicht geändert<sup>4)</sup>. Die durch Basen ausgelöste Polymerisation des Cyansorbinsäureesters läßt sich durch Antioxydantien, wie Hydrochinon, Chinon, Oximen, Phenyl-β-naphthylamin nicht beeinflussen<sup>5)</sup>.

Aus diesen Ergebnissen muß man für diese Reaktionen auf einen anderen Mechanismus als bei den durch Radikale ausgelösten Polymerisationen schließen.

Jede Reaktion, die über eine polarisierte oder Ionenform verläuft, muß durch Lösungsmittel verschiedener Dielektrizitätskonstante beeinflusst werden. *Pepper*<sup>6)</sup> untersuchte die Polymerisation des Styrols und α-Methylstyrols mit Zinntetrachlorid in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konst.	Temp.-Erhöhung	Anfangsreaktionsgeschw.	Mol.-Gew.
Cyclohexan . . . . .	1,9	0,5	1,25	500
Brombenzol . . . . .	5	0,6	1,45	430
Äthylendichlorid . . . . .	10	1,5	3,3	1200
Nitroäthan . . . . .	28	6	20,4	—
Nitrobenzol . . . . .	36	16	150	8500

Tabelle 1

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des Molekulargewichts bei der Polymerisation des α-Methylstyrols mittels SnCl<sub>4</sub> von der Dielektrizitätskonstante des benutzten Lösungsmittels (nach *Pepper*)

Tabelle 1 zeigt, daß mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels Polymerisationsgeschwindigkeit und Durchschnittsmolekulargewicht zunehmen.

Derselbe Einfluß des Lösungsmittels wurde qualitativ für die Polymerisation des Styrols durch Schwefelsäure und Eisentrichlorid und für die Polymerisation des Butylvinyläthers durch Zinntetrachlorid festgestellt. Triphenylmethylechlorid polymerisiert Vinylalkyläther<sup>7)</sup> und ist in solchen Lösungsmitteln, wie Schwefeldioxyd oder m-Kresol am wirksamsten, die als ionisierende Lösungsmittel für diese Verbindungen bekannt sind.

Diese Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gibt einen weiteren Hinweis für eine Reaktion in Richtung auf einen polaren oder Ionenmechanismus.

Die durch Säuren bei Olefinen oder Vinyläthern ausgelöste Polymerisationsreaktion erfolgt unter bestimmten Bedingungen, selbst bei Temperaturen von –100° noch schnell und explosionsartig, während Radikalkettenpolymerisationen mit sinkender Temperatur langsamer verlaufen.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. Chem. 455, 227 [1927].

<sup>2)</sup> G. E. Schildknecht, A. O. Zoss, M. McKinley, Ind. Engng. Chem. 39, 180 [1947]; 41, 2891 [1949].

<sup>3)</sup> R. G. Beaman, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3115 [1948].

<sup>4)</sup> J. J. Sanderson, C. R. Hauser, ebenda 71, 1595 [1949].

<sup>5)</sup> Eigene Versuche (s. Tabelle 7, S. 240).

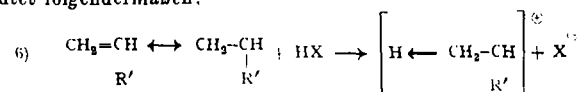
<sup>6)</sup> Nature (London) 158, 789 [1946]; Trans. Faraday Soc. 45, 397 [1949].

<sup>7)</sup> D. D. Eley, A. W. Richards, Trans. Faraday Soc. 45, 425 [1949].

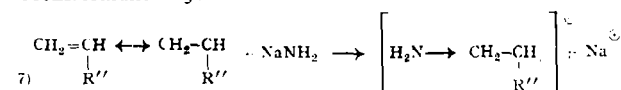
Beide Polymerisationsarten, die durch Radikale und die durch Säuren ausgelöst, zeigen eine grundverschiedene Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hieraus muß man auf einen anderen Reaktionsmechanismus schließen.

Die Natur der Katalysatoren läßt Schlüsse über den Reaktionsablauf zu. Säuren und Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Zinntetrachlorid können als „Säuren im weiteren Sinne“ zusammengefaßt werden. Sie gehören dem elektrophilen Reaktionstyp an, während Basen, zu denen auch Alkoholate und Natriumamid zu rechnen sind, dem nukleophilen Reaktionstyp zugehören. Doppelbindungen werden von elektrophilen oder nukleophilen Reagenzien in verschiedener Weise angegriffen, wobei die Art des Angriffs durch die jeweiligen Substituenten an der Doppelbindung bestimmt wird.

Die Reaktion eines geeigneten Olefins mit einem elektrophilen Reagenz, beispielsweise mit einer Säure, führt zu einer Polarisierung der Doppelbindung in Richtung auf ein Kation. Die Grenzformulierung lautet folgendermaßen:



Die Reaktion eines geeigneten Olefins mit einem nukleophilen Reagenz, beispielsweise einer Base, führt zu einer Polarisierung der Doppelbindung in Richtung auf ein Anion. Für Natriumamid als Base lautet die Grenzformulierung:



Es ist anzunehmen, daß der Kettenstart bei durch Säuren oder Basen ausgelösten Polymerisationen diesen eben geschilderten Reaktionsschritten entspricht. Der Träger der Polymerisationskette ist hiernach also eine polarisierte Molekel oder ein Ion.

Dieser Schluß, der aus der Natur über die Wirksamkeit der Katalysatoren gezogen wurde, führt zu der Annahme einer Polymerisation über polarisierte oder ionierte Molekeln. In diesem Sinne werden diese Polymerisationen als Ionenkettenpolymerisationen bezeichnet, wobei zu bedenken ist, daß es im Sinne von *Meerwein* besser wäre, von „Kryptoionenpolymerisation“ zu sprechen.

In Tabelle 2 sind für die wichtigsten polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen und einige ringförmige Verbindungen die Möglichkeiten für eine Radikalketten- oder eine kationische oder anionische Ionenkettenpolymerisation zusammengestellt. Die eingerahmten Kreuze der Tabelle zeigen die zu hochmolekularen Produkten führende bevorzugte Reaktionsart an.

Aus der Tabelle 2 erkennt man, daß viele ungesättigte Verbindungen sowohl nach dem radikalischen als auch nach dem Ionenkettenmechanismus polymerisierbar sind. Nach dem durch Peroxyde ausgelösten radikalischen Typ reagieren insbes. Äthylen, Butadien, Styrol, Vinylester, Vinylhalogenide, Acrylsäureester und Acrylnitril.

Nach dem kationischen Ionenmechanismus lassen sich bevorzugt Isobutyl-, Styrol, Vinyläther, Ketenacetale, Äthylenoxyd, Äthylenimin und Tetrahydrofuran polymerisieren. Sieht man von den ringförmigen Verbindungen ab, so reagieren nach dem kationischen Typ insbes. diejenigen Olefine, die an der Doppelbindung Gruppen von relativ niedriger Polarität, wie Alkyl-, Aryl- oder Äther-Gruppen enthalten, Gruppen, die also die π-Elektronen der Doppelbindung abstoßen. Die für die kationische Polymerisation benutzten Katalysatoren sind elektrophile Verbindungen, also solche, die eine große Neigung zur Absättigung eines freien Elektronenpaares besitzen (s. Gleichung 6).

Nach dem anionischen Polymerisationsschema lassen sich Styrol, vielleicht auch Butadien, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, Acryl- und Methacrylnitril und vor allem Nitroolefine und Cyansorbinsäureester polymerisieren. Diese Gruppe der durch Basen nach dem anionischen Ionenkettentyp polymerisierenden Verbindungen umfaßt vornehmlich ungesättigte Verbindungen, die an der Doppelbindung stark negativierende Gruppen enthalten, also Gruppen, die die π-Elektronen der Doppelbindung zu sich heranziehen. Die benutzten Katalysatoren, wie Basen, reagieren nach dem nukleophilen Reaktionstyp; sie lagern sich in eine Oktettlücke unter Bildung eines Anions an (s. Gleichung 7).

Monomeres	Radikalkettenpolymerisation	Ionenkettenpolymerisation kationische	anionische
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	-	+
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-	+	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$	-?	+	-
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OR})_2$	-	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOR}$	+	-	+
$\text{CH}_2=\text{CHHlg}$	+	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COR}$	+	-?	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2$ $\text{R}$	+	-	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_3$	+	-	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	-	-	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}=\text{C}(\text{COOR})_2$	-	-	+
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{O}$	-	+	-?
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2$ $\text{O}$	-	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{NH}$	-	+	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	-

Tabelle 2

Übersicht über polymerisierbare Verbindungen

## Kationische Ionenkettenpolymerisation

Nach dem kationischen Ionenkettenmechanismus polymerisieren

- 1) Olefine
- 2) Styrol
- 3) Vinyläther
- 4) Ketenacetale
- 5) Äthylenoxyd, Tetrahydrofuran
- 6) Äthylenimin.

Als Katalysatoren für diese Polymerisation werden Säuren oder Substanzen vom Typ der *Friedel-Crafts*-Katalysatoren benutzt. Man nennt diesen Sonderfall der kationischen Ionenkettenpolymerisation deshalb auch häufig „*Friedel-Crafts*-Polymerisation“<sup>8,9,10,11,12</sup>).

## Isobutylen

Olefine lassen sich durch *Friedel-Crafts*-Katalysatoren oder Säuren polymerisieren. Technisch bedeutungsvoll ist die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen<sup>13</sup>. Zu den meist bearbeiteten Polymerisationen dieser Art gehört die Polymerisation des Isobutylens mit *Friedel-Crafts*-Katalysatoren. Im Gegensatz zur schlechten Polymerisierbarkeit des Isobutylens durch radikalliefernde Stoffe läßt sich Isobutylen mit *Friedel-Crafts*-Katalysatoren glatt polymerisieren<sup>14</sup>. Die Wirksamkeit

- 8) V. N. Ipatieff, H. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc. 58, 915 [1936].
- 9) A. G. Evans, Nature [London] 156, 638 [1945].
- 10) A. G. Evans, D. Holden, P. Plesch, M. Polanyi, H. A. Skinner, M. A. Weinberger, ebenda 157, 102 [1946].
- 11) R. G. Heiligmann, J. Polymer. Sci. 4, 183 [1949].
- 12) P. Plesch, Research 2, 267 [1949].
- 13) H. Zorn, diese Ztschr. 60, 185 [1948].
- 14) R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frollich, M. Otto, M. Mueller-Conradi, J. Amer. Chem. Soc. 62, 276 [1940].

der verschiedenen Katalysatoren ist in Tabelle 3 nach Arbeiten von *Plesch, Polanyi und Skinner*<sup>15</sup>) zusammengestellt.

Katalysator	%	Reakt.-Zeit	Ausb. an Polymerem in %	Mol.-Gew. 10 <sup>3</sup>
$\text{BF}_3$	0,05	sec.	100	120–150
$\text{AlBr}_3$	0,05	1–5 Min.	70–90	120–150
$\text{TiCl}_4$	0,12–0,25	20–70 „	35–50	100–130
$\text{TiBr}_4$	1,0–1,5	12–18 Std.	30–50	70–90
$\text{BCl}_3$	0,9–1,5	12–18 „	0,5–1,5	30–50
$\text{BBr}_3$	0,6–1,0	12–18 „	0,5–1,5	20–30
$\text{SnCl}_4$	1,5–2,5	17–50 „	10–18	12–25

Tabelle 3

Wirksamkeit von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren bei der Polymerisation des Isobutylens

Die Reaktion mit Borfluorid tritt in flüssiger Phase, selbst bei Temperaturen von  $-50$  bis  $-100^\circ$ , in kürzester Zeit ein<sup>16</sup>). Sie verläuft äußerst heftig und gehört zu den am schnellsten verlaufenden Reaktionen überhaupt.

Die für die Polymerisation angenommene untere kritische Katalysatorkonzentration von 0,03% Borfluorid hat sich nicht bestätigt. Es ist nachgewiesen worden, daß sie von der Reinheit des Isobutylens abhängt. Selbst mit 0,006% Borfluorid läßt sich die Polymerisation des Isobutylens erreichen.

Der wichtigste Faktor, der neben der Reinheit die Molekülgröße bestimmt, ist die Temperatur, deren Einfluß Tabelle 4 zeigt.

Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen kann man alle Polymeren des Isobutylens vom Dimeren bis zu einer Makromolekel, die 5000–6000 Isobutylmolekeln enthält, herstellen<sup>17</sup>).

Bei schwächeren *Friedel-Crafts*-Katalysatoren, wie Titan-tetrachlorid<sup>18</sup>) oder Zinn-tetrachlorid, genügt es nicht, damit die Reaktion zu einem gewissen Betrag eintritt, daß nur Monomeres und *Friedel-Crafts*-Katalysatoren zugegen sind. Erforderlich ist außerdem die Gegenwart eines dritten Stoffes, des Kokatalysators. Als Kokatalysatoren können Wasser, tert. Butanol, Essigsäure, Trichlor-essigsäure oder Schwefelsäure wirken.

Polymerisationstemp.	Mol.-Gew.
$-0^\circ$	2–3000
$-40^\circ$	12000
$-60^\circ$	25000
$-78^\circ$	50–70000
$-90^\circ$	100–150000
$-103^\circ$	200–300000

Tabelle 4  
Einfluß der Temperatur auf das Molekulargewicht des Polyisobutylens

So zeigt z. B. Isobutylen in Hexan-Lösung bei  $-80^\circ$  durch Titan-tetrachlorid nur eine sehr langsame Reaktion. Bläst man durch die Mischung nach 120 min langsam feuchte Luft, so tritt, wie Bild 1 (S 234) darstellt, heftige Reaktion ein<sup>19</sup>).

In Bild 2 ist die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Isobutylens durch Zinn-tetrachlorid in Äthylenchlorid-Lösung bei  $-78^\circ$  von der Konzentration des als Kokatalysator zugesetzten Wassers nach Arbeiten von *Norrish und Russel* dargestellt<sup>20</sup>). Bild 2 zeigt die Bedeutung des Wassers für das Eintreten der Reaktion.

Im Gegensatz zur schnellen Polymerisation des Isobutylens in flüssiger Phase durch Borfluorid kann Isobutylen in Gasphase mit Borfluorid gemischt werden, ohne daß eine merkliche Reaktion eintritt. Auch hier ist für den schnellen Ablauf der Reaktion die Gegenwart eines Kokatalysators notwendig.

Bild 3 zeigt, nach Versuchen von *Evans und Mitarbeitern*<sup>21</sup>), die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Isobutylens in der Gasphase von der Reinheit des benutzten Isobutylens und von der Gegenwart des als Kokatalysator benutzten tert. Butylalkohols. Ähnlich wie Isobutylen verhält sich Diisobutyl<sup>22</sup>).

Die Polymerisation des Isobutylens in der Gasphase durch Borfluorid erfordert also, ebenso wie die Reaktion durch schwächere *Friedel-Crafts*-Katalysatoren bei niederen Temperaturen einen Kokatalysator<sup>23</sup>).

Im Gegensatz hierzu hat man bisher angenommen, daß die Polymerisation des Isobutylens in flüssiger Phase durch stärkere *Friedel-Crafts*-Katalysatoren, wie Borfluorid oder Aluminiumbromid, ohne Kokatalysator möglich ist. *Evans und*

- 15) J. Chem. Soc. 1947, 257.
- 16) DRP. 641284, E.P. 421118, 432196. A. G. Evans, G. W. Meadows, J. Polymer. Sci. 4, 359 [1949].
- 17) P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 65, 372 [1943].
- 18) P. H. Plesch, Nature [London] 160, 868 [1947].
- 19) P. H. Plesch, M. Polanyi, H. A. Skinner, J. Chem. Soc. 1947, 257.
- 20) R. G. W. Norrish, K. E. Russel, Nature [London] 160, 543 [1947].
- 21) A. G. Evans, G. W. Meadows, M. Polanyi, Nature [London] 158, 94 [1946].
- 22) Dieselben, ebenda 160, 869 [1947].
- 23) A. G. Evans, M. Polanyi, J. Chem. Soc. 1947, 252.
- 24) A. G. Evans, M. A. Weinberger, Nature [London] 159, 437 [1947].
- 25) W. H. Hickinbottom, ebenda 157, 520 [1946].

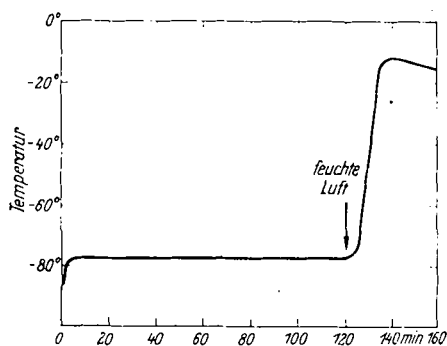


Bild 1. Polymerisation des Isobutylen durch  $\text{TiCl}_4$  bei  $-80^\circ$  (nach Plesch u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1947, 260).

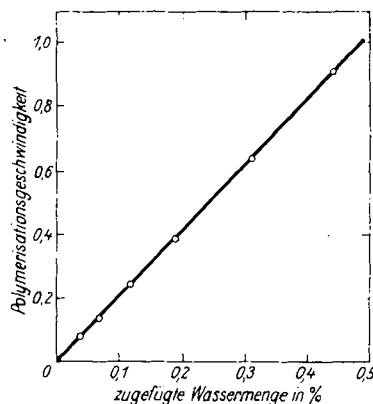


Bild 2. Abhängigkeit der Polymerisation des Isobutylen mittels  $\text{SnCl}_4$  von der zugefügten Wassermenge (nach Norrish und Russel, Nature [London] 160, 543 [1947]).

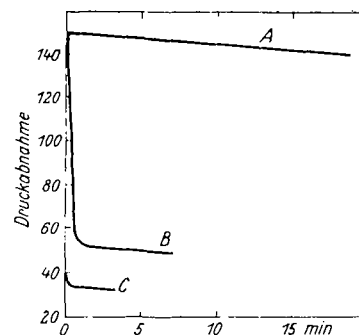
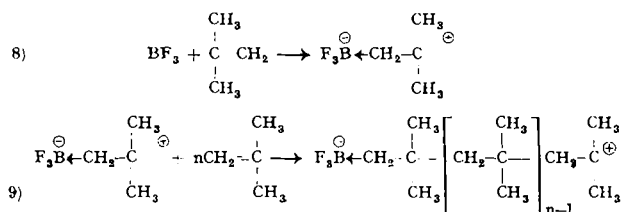


Bild 3. Polymerisation des Isobutylen durch Borfluorid (nach Evans, Polanyi, J. chem. Soc. [London] 1947, 253).  
A = Destilliertes Isobutylene +  $\text{BF}_3$ , B = Undestilliertes Isobutylene +  $\text{BF}_3$ , C = Destilliertes Isobutylene + tert-Butylalkohol +  $\text{BF}_3$ .

Meadows<sup>24)</sup> haben neuerdings jedoch, im Gegensatz zu vielfachen Versuchen anderer Autoren, nachgewiesen, daß, nach sorgfältiger Reinigung des Borfluorids und des Isobutylen, beim Vermischen beider Stoffe bei  $-80^\circ$  keine Polymerisation eintritt. Für diese Versuche muß das Isobutylene durch Destillation über einen Natrium-Film gereinigt werden. Reinigung und Reaktion mit Borfluorid wird in einer besonderen Apparatur vorgenommen. Werden die so gereinigten Stoffe bei  $-80^\circ$  in einem Gefäß, das im Hochvakuum durch Erhitzen auf  $400^\circ$  getrocknet wurde, zusammengebracht, so tritt während 2 h keine Reaktion ein. Bringt man diese Mischung in ein Gefäß, das ohne Erhitzen nur durch Hochvakuumbehandlung entwässert wurde, so tritt sofort Polymerisation ein. Also erfordert auch die Tieftemperatur-Polymerisation des Isobutylen durch Borfluorid einen Kokatalysator. Eine äußerst geringe Menge ist notwendig, um die Polymerisation auszulösen. Hiernach besteht also kein Unterschied mehr zwischen der Polymerisation bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur und der zwischen starken und schwachen Friedel-Crafts-Katalysatoren.

Für die Polymerisation des Isobutylen durch Borfluorid allein wurde bisher folgender Reaktionsmechanismus angenommen<sup>25)</sup>:



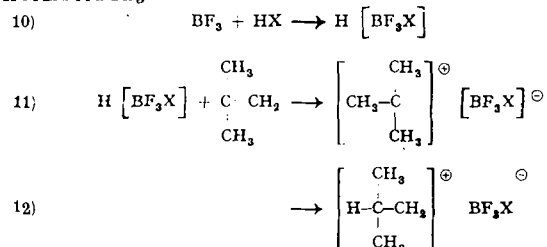
Das Borfluorid lagert sich unter Polarisierung der Äthylen-Bindung an das Elektronenpaar des Olefins an. Das entstehende Addukt kann in seiner Oktettlücke weitere Olefinmolekeln anlagern und so eine Polymerisationskette auslösen.

Nach dem oben beschriebenen Versuch ist dieser „dipolare“ Reaktionsmechanismus nicht mehr haltbar.

Für die Polymerisation in Gegenwart eines Kokatalysators muß man annehmen, daß nicht der Friedel-Crafts-Katalysator als solcher, sondern der durch die Reaktion dieses Katalysators mit dem Kokatalysator erhaltene Komplex katalysiert. Das Metallhalogenid wirkt gegenüber dem Kokatalysator als An-solvosäure.

Für die Polymerisation des Isobutylen durch einen Friedel-Crafts-Katalysator, etwa  $\text{BF}_3$  in Gegenwart eines Kokatalysators  $\text{HX}$  läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:

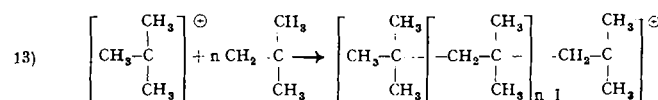
#### 1. Keimbildung.



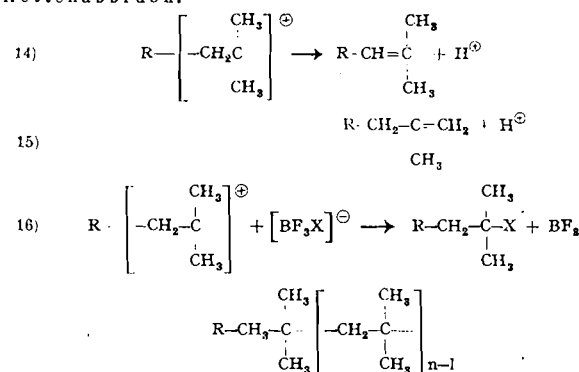
<sup>24)</sup> Trans. Faraday Soc. 46, 327 [1950].

<sup>25)</sup> W. H. Hunter, R. V. Yohe, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1248 [1933]; C. C. Price, J. M. Ciskowsky, ebenda 60, 2499 [1938].

#### 2. Kettenwachstum.

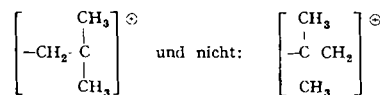


#### 3. Kettenabbruch.



Reaktionsschema für die Polymerisation des Isobutylen durch Friedel-Crafts-Katalysatoren in Gegenwart eines Kokatalysators.

Durch die Reaktion des Metallhalogenids mit dem Kokatalysator entsteht der Komplex  $\text{H}[\text{BF}_3\text{X}]$ . Die Reaktion dieses Komplexes mit einer Isobutylene-Molekel löst die Polymerisationsreaktion aus. Der wesentliche Schritt ist, wie Whitmore<sup>26)</sup> zuerst für die durch Säuren ausgelöste Polymerisation von Olefinen vorgeschlagen hat, die Addition des Protons an das Isobutylene. Diese Anlagerung des Protons kann nach 11 oder 12 geschehen. Da die Bildung von Carbeniumionen meistens derart erfolgt, daß das Carbeniumion die größte Zahl von Alkylgruppen trägt, ist die Anlagerung des Protons im Sinne von 11 wahrscheinlicher. Die Kette wächst durch Anlagerung weiterer Molekeln Isobutylen an das Carbeniumion, wie es Gleichung 13 zeigt. Das Carbeniumion wird an ein Monomeres aus dem oben angegebenen Grunde so angelagert, daß sich die Endgruppe:



bildet. D. h. es tritt Kopf-Schwanz-Addition ein. Der Kettenabbruch kann durch Abdissoziieren eines Protons oder durch Reaktion mit einem Anion<sup>21c)</sup> im Sinne der Gleichungen 14–16 stattfinden.

Diese Annahmen sind durch eine Reihe von Arbeiten bestätigt worden. Farkas<sup>27)</sup> hat die Polymerisation in Gegenwart eines deuterium-haltigen Katalysators vorgenommen und festgestellt, daß sich, wie aus Gleichung 11 folgt, Deuterium in das Polymere einbaut.

Aus der Analyse von Krack-Produkten des Polyisobutylen<sup>28)</sup> und durch röntgenographische Untersuchungen<sup>29)</sup> wurde die Kopf-Schwanz-Struktur bewiesen.

<sup>26)</sup> Ind. Engng. Chem. 26, 94 [1934].

<sup>27)</sup> A. Farkas, L. Farkas, ebenda 34, 716 [1942].

<sup>28)</sup> R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frollich, M. Otto, M. Mueller-Conradi, J. Amer. Chem. Soc. 62, 276 [1940].

<sup>29)</sup> C. S. Fuller, C. J. Frosch, N. R. Pape, ebenda 62, 1905 [1940].

Dainton und Sutherland<sup>30)</sup> haben, um den Mechanismus der durch Borfluorid katalysierten Polymerisation des Isobutylen zu erkennen, die Polymerisate durch Ultrarotanalyse untersucht. Um die Endgruppen klar bestimmen zu können, wurden Polymere mit niederen Kettenlängen verwandt. Die in Dampfphase bei Raumtemperatur hergestellten flüssigen Polymerisate hatten einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 10. Die Ultrarot-Untersuchung ergab die Bande einer endständigen tert. Butyl-Gruppe und nicht die Bande einer endständigen Isobutyl-Gruppe, womit die Keimbildungsreaktion eindeutig im Sinne der Gleichung 11 des Reaktionsschemas entschieden wird. Ferner wurde durch die entspr. Bande das Vorhandensein einer endständigen  $>C=CH_2$ -Gruppe und die Abwesenheit der Gruppe  $-CH=C<$  aufgezeigt. Hierdurch wird der Kettenabbruch im Sinne der Formel 15 wahrscheinlich gemacht. Für eine Bande, die für die Gruppe X charakteristisch ist, werden nur schwache Andeutungen gefunden, so daß ein Kettenabbruch nach Reaktion 16 höchstens in untergeordnetem Maße auftreten kann.

### Technische Isobutylen-Polymerisation

Die technische Polymerisation des Isobutylen wird beispielsweise in einer Lösung von Äthan bei Temperaturen von  $-70^\circ$  bis  $-100^\circ$  mit Hilfe von 0,05% Borfluorid durchgeführt und ist in wenigen Minuten mit quantitativer Ausbeute beendet. Sie führt unter diesen Bedingungen zu einem festen Polymerisat, das dem Kautschuk ähnlich ist. Im ungedehnten Zustand ist es amorph. Es läßt sich wie Kautschuk verstrecken und zeigt gedehnt teilweise Kristallisation.

Das erhaltene Polymerisat ist als „Oppanol B“ Handelsprodukt. Es wird in verschiedenen Typen, die als Oppanol B 3, B 15, B 50, B 100 und B 200 bezeichnet sind, geliefert. Diese Kennzahlen geben, mit  $10^3$  multipliziert, das ungefähre Molekulargewicht des Polymeren an.

Der Aggregatzustand wechselt je nach Polymerisationsgrad. Oppanol B 3 ist ein dickflüssiges Öl, Oppanol B 15 und B 50 sind weiche, plastische Massen, Oppanol B 200 ist das oben angeführte weichgummiähnliche Material.

Seiner Konstitution entsprechend stellt Oppanol B einen hochpolymeren, linearen, gesättigten Kohlenwasserstoff dar. Er zeichnet sich durch vorzügliche Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Alkalien und Ozon aus und besitzt gute elektrische Eigenschaften.

Die niedermolekularen Produkte werden zur Verbesserung von Ölen und Paraffinen und für die Herstellung von Klebstoffen verwandt. Die umfassendste Anwendung hat das weichgummiartige Oppanol B 200 für Verwendungen auf dem Kautschukgebiet und für Auskleidungszwecke gefunden.

### Styrol und $\alpha$ -Methylstyrol

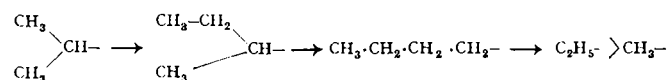
Styrol<sup>31)</sup> und  $\alpha$ -Methylstyrol<sup>32)</sup> werden durch Friedel-Crafts-Katalysatoren polymerisiert. Die erhaltenen Molekulargewichte sind von den Versuchsbedingungen abhängig. Je tiefer die Temperatur, um so größer das Molekulargewicht. So erhält man bei der Polymerisation des  $\alpha$ -Methylstyrols in Äthylchlorid mittels Aluminiumchlorid bei  $+23^\circ$  ein Molekulargewicht von rund 1000, bei  $-130^\circ$  jedoch ein Molekulargewicht von 84000. Die Reaktion verläuft sehr schnell, ähnlich der des Isobutylen. Schwefeldioxyd an Stelle von Äthylchlorid ergibt niedrigere, Schwefelkohlenstoff höhere Molekulargewichte. Die Polymerisation kann nach den gleichen Schemen wie sie für Isobutylen angegeben wurden, beschrieben werden. Landler<sup>33)</sup> polymerisierte Styrol mit Zinntetrachlorid, das radioaktives Brom enthält. Er fand, daß in dem erhaltenen Polystyrol vom mittleren Molekulargewicht 46000 ungefähr jede 3. Kette des Polymeren eine radioaktive Katalysatormolekel enthält. Hieraus könnte man schließen, daß bei dieser kationischen Ionenkettenpolymerisation die Kette durch Addition des Katalysators an eine monomere Molekel gestartet wird und daß wenigstens ein Teil des Kettenabbruchs ohne Abspaltung des Katalysators geschieht.

### Vinyläther

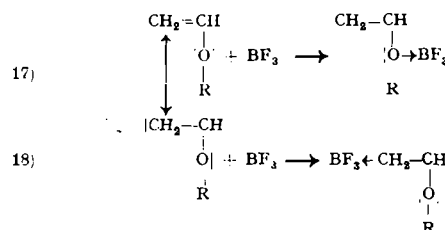
Vinyläther lassen sich durch Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisen(III)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid und Titan(IV)-chlorid, ferner durch Komplexe der Borfluoride, wie Borfluoriddihydrat oder Borfluoridäther, durch anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Flußsäure, durch ober-

flächenaktive Silicate und durch Jod<sup>34)</sup> polymerisieren, nicht dagegen durch Natrium und nur sehr schlecht durch Peroxyde<sup>35a)</sup>.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Vinyläther ist stark abhängig von der Struktur; sie sinkt in der Reihenfolge<sup>35b)</sup>:



Es ist überraschend, daß die verzweigten Alkyläther die Polymerisation befördern. Eine Deutung könnte folgende Überlegung geben<sup>35c)</sup>: Im Sinne des Formelschemas:



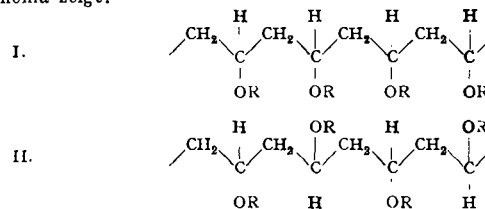
kann Borfluorid sowohl mit dem einsamen Elektronenpaar des Äthersauerstoffs als auch mit dem einsamen Elektronenpaar des  $\beta$ -C-Atoms der polarisierten Doppelbindung reagieren. Je größer und verzweigter der Alkylrest ist, um so eher wird eine Anlagerung an den Sauerstoff sterisch gehindert, während die Anlagerung an die Doppelbindung, die zur Auslösung einer Polymerisation führt, bevorzugt ist. Diese Annahme wird bestätigt durch die Beständigkeit der Ätherate des Borfluorids<sup>36d)</sup>. Die Beständigkeit nimmt ab vom Dimethyläther über den Diäthyläther zum Diisopropyläther. Die Polymerisation der Vinyläther durch Metallhalogenide wird im Gegensatz zur Polymerisation des Isobutylen nicht durch Wasser beeinflusst<sup>35a-d)</sup>. Die Wirkung des Wassers auf die Polymerisation ungesättigter Verbindungen durch bestimmte Katalysatoren ist sehr spezifisch. Die Polymerisation der Vinyläther ergibt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Produkte mit verschiedenen Eigenschaften. Wird die Polymerisation bei  $0$ – $100^\circ$  als Blockpolymerisation durchgeführt, so erhält man sirup- bis balsamartige Stoffe. Nur die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen unter bestimmten Bedingungen führt zu hochmolekularen Produkten. Als Katalysatoren für diese Polymerisation bei tiefen Temperaturen werden Borfluorid, Borfluorid-Komplexe oder Aluminiumchlorid benutzt.

Als Lösungsmittel werden Äthan, Propan, Petroläther, Äthylendichlorid angewandt.

Wird Vinylisobutyläther in Mischung mit Propan durch eine Lösung von Borfluorid in Propan bei  $-50^\circ$  oder tiefer polymerisiert, so bildet sich quantitativ ein hochmolekularer Stoff mit kautschukartigen Eigenschaften. Das Molekulargewicht dieses Stoffes, der „Oppanol C“ genannt wird, wurde von Debye nach der Methode der Lichtstreuung zu rund 600000 bestimmt.

Feste Polymerisate sind von Vinylmethyl-, Vinyläthyl-, Vinylisobutyl- und Vinylisopropyläther erhalten worden.

Die schnelle Polymerisation durch Borfluorid liefert ein kautschukartiges, klebriges Polymerisat, das amorph ist. Die langsamere „Zwei-Phasen-Polymerisation“ durch Borfluoridätherat ergibt ein härteres, nicht klebriges Produkt, das auf Grund der Röntgenanalyse zum Teil kristallin ist. Die beiden Produkte unterscheiden sich auch durch ihre Löslichkeit und durch den verschieden schnellen Abbau beim Walzen. Das Molekulargewicht des elastischen Polymeren ist ungefähr doppelt so groß wie das des kristallinen (554000 zu 212000<sup>36)</sup>). Sie unterscheiden sich nicht durch die Kettenlängenverteilung, den Grad der Verzweigung oder durch die verschiedene Anordnung der Monomeren in der Kette. Der Unterschied wird vielmehr zurückgeführt auf eine verschiedene Gestalt der Makromolekel, bedingt durch unterschiedliche Stellung der Alkoxy-Gruppen auf den beiden Seiten der Kette, wie es folgendes Schema zeigt:



<sup>34)</sup> D. D. Eley, A. W. Richards, Trans. Faraday Soc. 45, 425 [1949].

<sup>35a)</sup> C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, M. McKinley, Ind. Engng. Chem. 39, 180 [1947].

<sup>35b)</sup> C. E. Schildknecht, S. T. Gross, ebenda 41, 1998 [1949].

<sup>35c)</sup> C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, ebenda 41, 2891 [1949].

<sup>35d)</sup> H. C. Brown, R. M. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2557 [1942].

<sup>36)</sup> M. S. Muthana, H. Mark, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 68, 754 [1949].

<sup>30)</sup> J. Polymer. Sci. 4, 37 [1949].

<sup>31)</sup> G. Williams, J. Chem. Soc. 1938, 246 1046; 1940, 775; D. C. Pepper, Trans. Faraday Soc. 45, 404 [1949].

<sup>32)</sup> A. B. Hersberger, J. C. Reid, R. G. Heiligmann, Ind. Engng. Chem. 37, 1073 [1945].

<sup>33)</sup> Landler, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 68, 992 [1949].

Die Alkoxy-Gruppen, die auf der gleichen Seite der Kette liegen, können sich sterisch behindern und so die Kette verbiegen. Derartige Unterschiede wirken sich in einem verschiedenen Knäuelungsgrad und eine zufällige Verteilung nach II in einem geringeren Grad der Kristallinität aus. Zur Begründung dieser Ansicht sei ausdrücklich auf die Originalliteratur verwiesen<sup>37)</sup>.

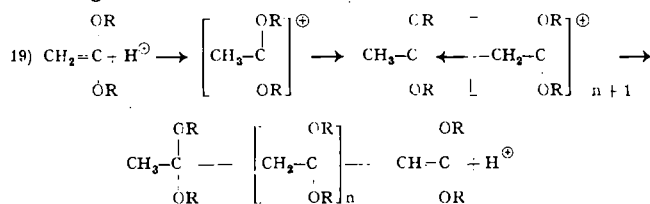
Als Abschluß der Besprechung der Vinyläther seien die Eigenschaften und Anwendungen der verschiedenen Polyvinyläther berührt. Der Polyvinylmethylether wird als 25proz. Lösung in Wasser als Appretan WL in der Textilindustrie als Kunstseidenappretur und Schlichte verwendet. Als Plastomoll SW wird er, ebenso wie der Polyvinyläthylether, auf dem Lackgebiet als Weichmacher für Nitrocellulose benutzt.

Der bei höheren Temperaturen gewonnene niedermolekulare, balsamartige Polyisobutyläther hat auf dem Klebstoffgebiet zur Herstellung von Cosalen und als Mischpolymerisat mit dem Hydroabietinöläther auf dem Anstrichmittelgebiet zur Herstellung von Anstrichemulsionen Verwendung gefunden. Der bei niederen Temperaturen gewonnene hochmolekulare Polyvinylisobutyläther, das „Oppanol C“, wird als Ersatz für Kautschuk zur Herstellung von Klebstoffen und Streichstoffen verwendet.

## Ketenacetale

Die Ketenacetale sind ungewöhnlich polare Verbindungen, da zwei starke Heteroatome am gleichen C-Atom sitzen. Sie lassen sich durch die gleichen Katalysatoren, durch die Vinyläther polarisierbar sind, in höhermolekulare Stoffe überführen<sup>38)</sup>. Als Katalysatoren sind also Säuren und Metallhalogenide wirksam. Benzoylperoxyd ist unwirksam, wodurch bewiesen wird, daß die Polymerisation der Ketenacetale nicht über einen Radikalmechanismus geschieht. Als bester Katalysator hat sich Cadmiumchlorid erwiesen.

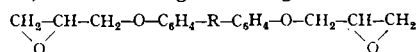
Für die durch Säuren ausgelöste Polymerisation wird folgendes Schema angenommen:



Für den Abbruch gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie die Abspaltung eines Protons oder die Addition eines negativen Ions. Der Polymerisationsgrad der erhaltenen Produkte beträgt 20–22, ist also nicht sehr hoch.

## Äthylenoxyd

Auf die Polymerisation des Äthylenoxyds, die durch die verschiedensten Katalysatoren bewirkt werden kann und bei der Licht und Superoxyd ohne Wirkung sind, sei hingewiesen<sup>39)</sup>. Verbindungen, die den Äthylenoxyd-Ring mehrfach in der Molekel enthalten, die z. B. folgender allgem. Formel entsprechen:



lassen sich zu unlöslichen, haftfesten, nicht schrumpfenden Harzen polymerisieren. Sie haben in der letzten Zeit als Epoxyharze unter dem Namen „Araldit“<sup>39a)</sup> Bedeutung erlangt.

Die Polymerisation des Äthylenoxyds und seiner Verbindungen verläuft nach dem gleichen Mechanismus, wie er am Beispiel des Tetrahydrofurans oder Äthylenimins ausführlicher geschildert wird.

## Tetrahydrofuran

Die Polymerisation des Tetrahydrofurans wurde von Meerwein<sup>40)</sup> entdeckt und in den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, von 1939 an bearbeitet. Diese Arbeiten haben zu folgender Vorstellung über den Ablauf der Polymerisation geführt.

<sup>37)</sup> M. L. Higgins, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1991 [1944]; C. E. Schildknecht, S. T. Gross, A. O. Zoss, Ind. Engng. Chem. 41, 1998 [1949].

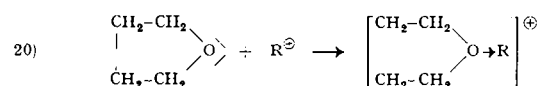
<sup>38)</sup> P. R. Johnson, H. M. Barnes, S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc. 62, 964 [1940]; S. M. McElvain, Chem. Rev. 45, 484 [1949].

<sup>39)</sup> H. Staudinger, H. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 505, 41 [1933].

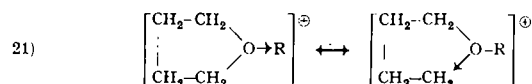
<sup>39a)</sup> E. Preiswerk, A. v. Zeidler, Schweiz. Arch. ang. Wiss. u. Technik 12, 113 [1946]; G. H. Ott, ebenda 15, 23 [1949]; C. J. Moss, Brit. Plast. 20, 521 [1948].

<sup>40)</sup> H. Meerwein, diese Ztschr. 59, 168 [1947]; Meerwein, DRP. 741 478 (1939); 766 208 (1939); I. G. Leverkusen: Meerwein, Morschel, Delfs, 1. 65 461 v. 18. 8. 1939; Delfs, 1. 66 204 v. 28. 12. 1939; Morschel, Schulte, Delfs, 1. 68 214 v. 11. 11. 1940; Morschel, Delfs, 1. 68 431 v. 9. 12. 1940; Morschel, Delfs, 1. 68 549 v. 28. 12. 1940; Morschel, Schulte, Delfs 1. 68 550 v. 28. 12. 1940.

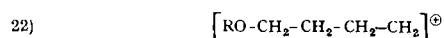
Durch die Addition eines Kations R<sup>+</sup> an das Sauerstoffatom einer Tetrahydrofuran-Molekel entsteht ein Oxoniumion:



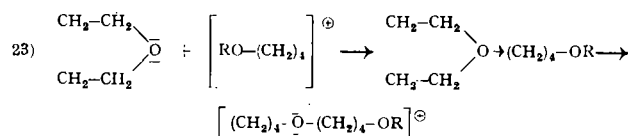
Dieses ist im Sinne der Gleichung:



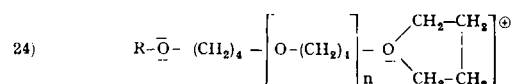
mesomer. Eine der drei Bindungen des Sauerstoffs hat Ionencharakter. Das Oxoniumion kann auch als innermolekular stabilisierte Salzform eines Alkylions der Formel



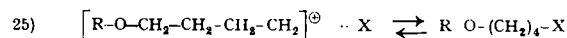
aufgefaßt werden. Dieses Alkylkation ist der gleichen Addition an das Sauerstoffatom einer Tetrahydrofuran-Molekel fähig wie das einleitende Kation R<sup>+</sup>.



Hierdurch wird eine Kettenreaktion eingeleitet, die durch fortlaufende Addition weiterer Tetrahydrofuran-Molekeln zu einem Oxoniumion eines Polyäthers führt:

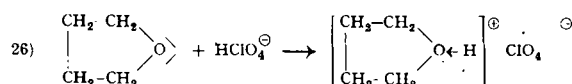


Bedeutend für diese Polymerisationsweise ist das Oxoniumion. Die Polymerisation tritt nur dann ein, wenn das Oxoniumion genügend beständig ist, wenn also das zugehörige Anion sich nicht sofort mit dem Alkylkation zu homöopolaren Verbindungen vereinigt.



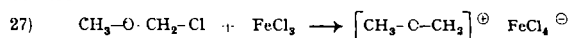
Für die Auslösung der Polymerisation des Tetrahydrofurans gibt es verschiedene Möglichkeiten:

Als Katalysatoren können solche Säuren benutzt werden, die die obengenannten Bedingungen erfüllen, daß das Anion sich nicht mit dem Oxoniumion zu einer homöopolaren Verbindung vereinigt. Als Säuren, die dieser Bedingung genügen, seien genannt: Überchlorsäure, Chlorsulfonsäure, Jodsäure, Eisen(III)-chlorid-chlorwasserstoffsäure HFeCl<sub>4</sub> und Aluminiumchlorid-chlorwasserstoffsäure HAlCl<sub>4</sub>. Die beiden letzten Säuren erhält man durch Einwirkung der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff auf das entsprechende Metallchlorid. Durch diese Säuren entsteht als Polymerisationskeim ein Oxoniumsalz:



Wendet man Säuren an, die Anionen enthalten, die sich mit dem Kation, das Träger der Polymerisation ist, leicht verbinden, wie z. B. Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, so wird das Oxoniumion, das Träger der Kette ist, durch Addition des Anions beseitigt (s. Gleichung 25).

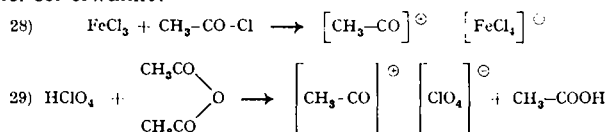
Eine zweite Möglichkeit, ein als Polymerisationskeim geeignetes Oxoniumion zu bilden, besteht in der Addition eines Alkylkations. Dieses Alkylkation kann in verschiedener Weise gebildet werden, etwa durch die Reaktion einer organischen Halogenverbindung in Gegenwart eines geeigneten Metallhalogenids, wie es folgende Formel für den Umsatz des Monochlor-dimethyläthers darstellt:



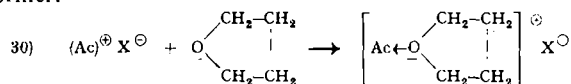
Auch tert. Oxoniumsalze lösen die Polymerisation aus. An dieser Reaktion hat Meerwein die Polymerisation des Tetrahydrofurans entdeckt.

Die 3. Möglichkeit besteht in der Anlagerung eines Acylrestes als Kation. Diese Anlagerung wird durch die gleichzeitige Einwirkung von Acylhalogeniden oder den entsprechenden

Anhydriden mit elektrophilen Stoffen bewerkstelligt. Als Beispiel sei erwähnt:



Der Katalysator kann durch die allgemeine Formel:  $\text{Ac}^+ \text{X}^-$  wiedergegeben werden. Der Kettenstart erfolgt im Sinne der Formel:



Während die Polymerisation des Tetrahydrofurans also in der verschiedensten Weise auslösbar ist, geschieht das Kettenwachstum immer in der gleichen Weise durch Anlagerung des entspr. Ions an Tetrahydrofuran-Molekeln. Das nach der Beendigung der Polymerisation in der Reaktionsmischung enthaltene Polyätheroxoniumsalz (s. Formel 24) reagiert bei der Aufarbeitung je nach den benutzten Chemikalien: Wasser, Salzsäure, Carbon säure unter Ausbildung unterschiedlicher Endgruppen:



Die Polymerisationsprodukte unterscheiden sich also durch Polymerisationsgrad und Endgruppen.

Mischpolymerisate lassen sich mit Äthylenoxyd und Trimethylenoxyd herstellen. Tetrahydropyran polymerisiert kaum, substituierte Tetrahydrofurane sind bisher nicht polymerisiert worden.

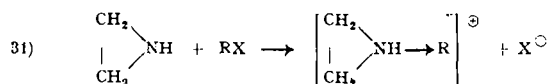
Die Polymerisate des Tetrahydrofurans sind, je nach der Molekulargröße, flüssige, zäh viscose oder feste Produkte. Der Erweichungspunkt der festen Produkte liegt so niedrig, daß eine Verwendung als Kunststoff oder Lackrohstoff nicht möglich ist. Die festen Produkte zeigen Kristallisationsneigung und sind verstreckbar. Die Polymerisate sind gegen Alkalien und verdünnte Säuren beständig, gegen Sauerstoff unbeständig.

Die Polymerisate werden als Weichmacher für Cellulose-Derivate, Pergut, zur Erleichterung des Plastifizierens des Bunas, als Lederfettungs-, Textilhilfs- und Schmiermittel benutzt.

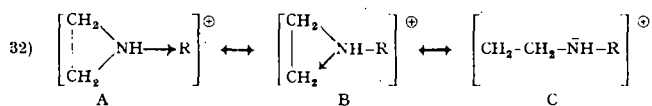
## Äthylenimin

Äthylenimin läßt sich durch Säuren oder Alkylierungsmittel polymerisieren<sup>41)</sup>. Äthylenimin polymerisiert durch 2 Mol-% konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur mit Heftigkeit. Es ist nachgewiesen worden, daß die Polymerisation des Äthylenimins keine Kondensationsreaktion ist, die über  $\beta$ -Chloräthylamin, das durch Addition von HCl an Äthylenimin entstehen könnte, abläuft. Es wird vielmehr ein Ionenkettenmechanismus angenommen.

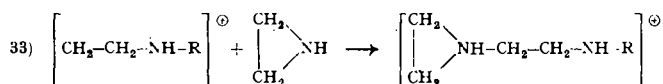
Die Aufgabe der Katalysatoren besteht darin, ein positiv geladenes Ion zu bilden. An dieses addiert sich ein weiteres Äthylenimin, wodurch Polymerisation eintritt:



Das entstehende Kation ist mesomer im Sinne folgender Formelbilder:



Durch Addition des Kations C an eine Äthylenimin-Molekel entsteht:



Dieser Vorgang wiederholt sich und führt zur Polymerisation. Dieser Polymerisationsablauf entspricht der Erklärung, die für die Polymerisation des Tetrahydrofurans gegeben wurde.

Alle Stoffe, die im Stande sind, ein positiv geladenes Ion zu bilden, wirken als Katalysator. So erklärt sich, daß auch Alkylierungsmittel, wie z. B. Alkylhalogenide, Dialkylsulfate, Sul-

finsäureester oder tertiäre Oxoniumsalze diese Polymerisation auslösen können. Der Rest R in dem obigen Schema kann beispielsweise ein Proton oder ein Alkylrest sein. Der Kettenabbruch kann durch die Reaktion mit einem Anion oder durch eine Übertragungsreaktion erfolgen.

Polyäthylenimin ist ein lineares, sekundäres Polyamin mit einem Polymerisationsgrad von 25–100. Unter dem Namen „Polmin P“ wird es zur Papierveredelung verwendet. Es zieht substantiv auf die Papierfaser auf und verleiht dem Papier eine erhöhte Naßfestigkeit.

## Reaktionsmechanismen

Das Vorkommen verschiedener Reaktionsmechanismen beim Ablauf von Polymerisationsreaktionen erkennt man besonders klar bei der Mischpolymerisation. Ein eindringliches Beispiel liefert das Monomerenpaar Styrol-Methacrylsäuremethylester<sup>42)</sup>. Die Tabelle 5 faßt die von Mayo und Mitarbeitern angegebenen Ergebnisse zusammen.

Wird eine Mischung aus gleichen Teilen dieser Verbindungen durch Peroxyde, also nach dem radikalischen Mechanismus polymerisiert, so erhält man ein Mischpolymerisat mit 51% Styrol. Dieses Verhältnis wird nicht durch Temperatur, Lösungsmittel oder Polymerisation in Emulsion geändert. Polymerisiert man jedoch diese Mischung durch Zinntetrachlorid oder Borfluoridätherat, also nach einem kationischen Mechanismus, so erhält man ein Polymerisat, das zu 99% aus Styrol besteht.

Katalysator	Temp. °C	% Styrol im Anfangspolymerisat
Bz <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	60	51
—	60	51
—	131	51
SnCl <sub>4</sub>	30	99
BF <sub>3</sub> -ätherat	30	99
Na	30	1
K	30	1
Licht	60	51
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30	50

Tabelle 5  
Mischpolymerisation von Styrol und Methacrylsäuremethylester durch verschiedene Katalysatoren

Die Polymerisation durch Natrium, also nach einem anionischen Mechanismus, liefert ein Polymerisat, das zu 99% aus Methacrylsäureester besteht.

Die Polymerisation des Monomerenpaares Styrol-Methacryl-ester ergibt, je nach dem Typ des benutzten Katalysators, verschiedene Produkte. Dieses Monomerenpaar ist also geeignet, neue Katalysatoren zu prüfen, indem aus der Zusammensetzung der erhaltenen Polymerisate auf den einen oder anderen Reaktionsmechanismus geschlossen werden kann. Die durch Magnesiumperchlorat katalysierte Reaktion ergibt ein Mischpolymerisat mit einem Gehalt von 50% Styrol, verläuft also nach dem radikalischen Mechanismus. In den letzten Jahren ist eine Reihe von Monomerenpaaren auf ihr Verhalten bei der Radikal- oder Ionenkettenpolymerisation untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6 in Form der Zahlenwerte  $r_1$  und  $r_2$  zusammengefaßt.

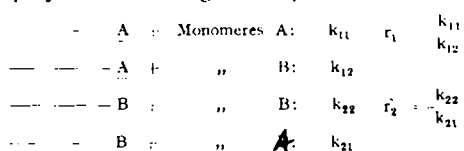
Monomerenpaar	Radikalkettenpolymerisation		Ionenkettenpolymerisation		Katalysator	Literatur
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$		
Chloropren-Styrol	6,3	0,005	0,24	15,6	BF <sub>3</sub> -ätherat	<sup>43)</sup>
Styrol-p-Chlorstyrol	0,74	1,02	2,7	0,35	SnCl <sub>4</sub> in CCl <sub>4</sub>	<sup>44)</sup>
$\alpha$ -Methylstyrol-p-Chlorstyrol	0,25	1,48	28	0,12	SnCl <sub>4</sub> bei -78°	<sup>45)</sup>
Styrol-2,5-Dichlorstyrol	0,32	0,08	14,8	0,25	AlCl <sub>3</sub> in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Cl bei 0°	<sup>46)</sup>
Anethol-o-Chlorstyrol	0	22	18	0,03	SnCl <sub>4</sub> in CCl <sub>4</sub> bei 0°	<sup>47)</sup>
Methacrylsäuremethylester-Methacrylnitril	0,67	0,65	0,67	5,2	Na in fl. NH <sub>3</sub> bei -55°	<sup>48)</sup>

Tabelle 6  
Vergleich der Mischpolymerisation monomerer Vinyl-Verbindungen bei der Radikal- und der Ionenkettenpolymerisation

- <sup>42)</sup> F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594, 1600 [1944]; C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 72, 48 [1950].  
<sup>43)</sup> F. C. Foster, J. Polymer. Sci. 5, 371 [1950].  
<sup>44)</sup> T. Alfrey jr., H. Wechsler, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4266 [1948].  
<sup>45)</sup> L. De Haas, G. Linth, Bull. Soc. Chim. Belgique, in Erscheinung.  
<sup>46)</sup> R. E. Florin, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1867 [1949].  
<sup>47)</sup> T. Alfrey, L. Arond, C. G. Overberger, J. Polymer. Sci. 4, 539 [1949].  
<sup>48)</sup> Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. S. Wenisch, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1527 [1948]; F. C. Foster, ebenda 72, 1370 [1950].



Zum Verständnis der Zahlenwerte  $r_1$  und  $r_2$  sei das Schema einer Mischpolymerisation angeführt<sup>49)</sup>:



Ein polymerisierendes Monomerenpaar A, B kann wachsende Ketten enthalten, die als Endglied entweder eine aktive Molekel A oder eine aktive Molekel B in Form eines Radikals oder Ions enthalten (in obigem Schema gekennzeichnet durch Unterstreichen). Beide Ketten können mit den vorhandenen Monomeren A oder B reagieren.

So ergeben sich 4 Reaktionsmöglichkeiten, für die die Reaktionskonstanten mit  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$  und  $k_{21}$  bezeichnet werden.

Ob eine Kette mit dem aktiven Molekelende A mit dem Monomeren A oder B reagiert, hängt vom Verhältnis  $\frac{k_{11}}{k_{12}}$  ab. Dieses Verhältnis wird mit  $r_1$  bezeichnet. Das Entsprechende gilt für  $r_2$ .  $r_1$  und  $r_2$  geben also die relative Geschwindigkeit an, mit der eine wachsende Kette mit den einzelnen Monomeren reagiert. Wenn  $r_1$  beispielsweise groß ist, so bedeutet dieses, daß eine wachsende Kette mit der aktiven Endgruppe A bevorzugt mit dem Monomeren A reagiert.

Als Beispiel sei das Monomerenpaar Styrol, p-Chlorstyrol aus Tabelle 6 betrachtet. Aus der Größe der Zahlen  $r_1$  und  $r_2$  erkennt man, daß bei der Radikalkettenpolymerisation sich eine wachsende Kette mit einem Styrol-Radikal ungefähr gleich schnell mit p-Chlorstyrol wie mit monomeren Styrol umsetzt, während bei der durch Zinntetrachlorid ausgelösten Polymerisation die wachsende Kette mit einem aktiven Styrol-Ende sich wesentlich schneller mit Styrol als mit p-Chlorstyrol umsetzt. Ähnliche Ergebnisse werden bei der Mischpolymerisation des Styrols mit 2,5-Dichlorstyrol durch Aluminiumchlorid bei 0° erhalten.

Aus den Zahlen für das Monomerenpaar Chloropren-Styrol folgt, daß bei der Radikalkettenpolymerisation beide Arten des wachsenden Makro-Radikals, also die mit einem Chloropren- oder Styrolradikal am Ende, bevorzugt mit monomeren Chloropren reagieren. Bei der kationischen Polymerisation durch Borfluoridätherat bei -18° ist es umgekehrt. Beide Arten des Makroions reagieren bevorzugt mit monomeren Styrol.

Die Konstanz von  $r_1$  und  $r_2$  kann als Hinweis für den gleichen Mechanismus dienen. Starke Unterschiede in den  $r_1$ - und  $r_2$ -Werten machen einen anderen Mechanismus des Kettenwachstums wahrscheinlich.

Die Unterschiede in der Mischpolymerisation des Monomerenpaares Chloropren-Styrol kommen auch beim Vergleich der Zusammensetzung der unpolymerisierten Monomerenmischung und des erhaltenen Mischpolymerisates zum Ausdruck<sup>50)</sup>. In Bild 4 ist aus der Arbeit von Foster das Diagramm der Mischpolymerisation für Chloropren-Styrol dargestellt.

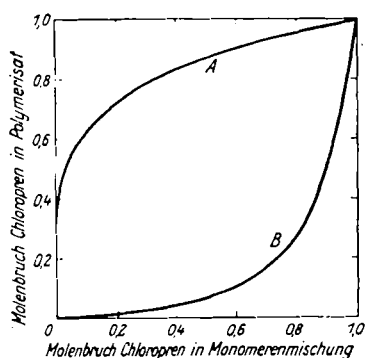


Bild 4

Diagramm der Mischpolymerisation für Chloropren-Styrol (nach Foster, J. Polymer. Sci. 5, 371 [1950]).

A = Radikalpolymerisation

B = Kationische Ionenpolymerisation

Als Abszisse ist der Gehalt an Chloropren in der Monomerenmischung, als Ordinate der Gehalt an Chloropren im Mischpolymerisat als Molenbruch aufgetragen. Die obere Kurve A gilt für die Radikalpolymerisation, die untere Kurve B für die kationische Ionenpolymerisation. Aus der Kurve ersieht man, daß aus einer Monomerenmischung, die 50% Chloropren enthält, bei der Polymerisation durch Peroxyd mit 85% Chloropren, bei der Polymerisation durch Zinntetrachlorid dagegen ein Mischpolymerisat mit 10% Chloropren erhalten wird. Auch diese Zahlen zeigen den großen Unterschied einer durch Peroxyde oder Friedel-Crafts-Katalysatoren ausgelösten Polymerisation.

Aus den Zahlen  $r_1$  und  $r_2$  für verschiedene Monomerenpaare können die Monomeren, die nach dem kationischen Mechanismus

<sup>49)</sup> H. Mark, diese Ztschr. 61, 313 [1949].

<sup>50)</sup> F. C. Foster, J. Polymer. Sci. 5, 371 [1950].

polymerisieren, in folgender Reihe sinkender Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbeniumion geordnet werden: Vinyläther,  $\alpha$ -Methylstyrol, Styrol, p-Chlorstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, Chloropren, Methacrylester.

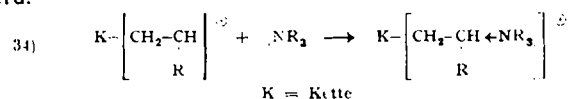
Elektronenabstoßende Gruppen verstärken bei der kationischen Polymerisation die Reaktionsfähigkeit, während elektronenziehende Gruppen diese mindern.

Während bei der Radikalkettenpolymerisation die Herstellung von Mischpolymerisaten technisch sehr wichtig ist, gibt es bei der kationischen Polymerisation nur wenig Beispiele, die technisch von Bedeutung sind. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation ist es bei der kationischen Polymerisation schwierig, Mischpolymerisate mit ungefähr gleichen Teilen an Monomeren zu erhalten.

Ein technisch wichtiges Beispiel ist die Mischpolymerisation von Olefinen mit Diolefinen. Durch die Mischpolymerisation des Isobutylens mit geringen Mengen an Diolefinen durch Friedel-Crafts-Katalysatoren bei Temperaturen unter 50° erhält man ein kautschukartiges Hochpolymeres, den Butylkautschuk<sup>51)</sup>. Der Grad des Ungesättigtseins kann durch den Gehalt an Diolefinen und hierdurch können bestimmte Eigenschaften, wie Vulkanisationsgeschwindigkeit oder Alterungsbeständigkeit, eingestellt werden. Der Butylkautschuk zeichnet sich, verglichen mit dem Kautschuk, durch bessere Alterungsbeständigkeit aus.

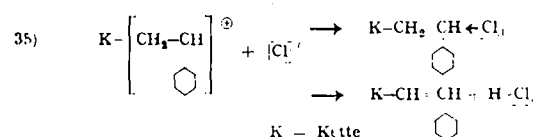
Auf die Mischpolymerisation der Vinyläther untereinander und des Tetrahydrofurans mit Äthylenoxyd oder Trimethylenoxyd ist schon an früheren Stellen hingewiesen worden.

In der Einleitung wurde betont, daß durch Säuren oder Basen ausgelöste Polymerisationen nicht durch Phenole inhibiert werden und hieraus geschlossen, daß diese Reaktionen nicht nach dem Radikalkettenmechanismus verlaufen können. Dieses wird durch die Inhibierung dieser Reaktion durch andere Stoffklassen bestätigt. So wirken verschiedene Stoffe, wie Olefine<sup>28)</sup>, Alkohole<sup>19)</sup>, Äther<sup>19)</sup>, Halogenwasserstoffe<sup>28)</sup>, Schwefelwasserstoffe<sup>28)</sup> bei der Polymerisation des Isobutylens durch Borfluorid als Inhibitoren. Höhere Olefine, wie Butylen, Amylen, Diisobutylen setzen die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht herab. Durch den Gehalt von 1% Butylen wird das Molekulargewicht des Polyisobutylens von 250000 auf 180000 gesenkt. Die Polymerisation des Styrols durch Zinntetrachlorid wird durch Chlorwasserstoff gehemmt. Neuerdings wurde diese Reaktion in Gegenwart von Aminen untersucht<sup>52)</sup>. Diese Versuche zeigten, daß Amine die Polymerisation des Styrols oder  $\alpha$ -Methylstyrols durch Zinntetrachlorid inhibieren. Primäre Amine wirken schwächer als sekundäre und tertiäre. Aus den Versuchsergebnissen und der kinetischen Untersuchung wird geschlossen, daß die Inhibierung der Polymerisationsreaktion durch eine Umwandlung der ionoiden Polymerisationskette in Form des Carbeniumions durch die Amine in ein stabiles Ammoniumion bewirkt wird.



Dieser Übergang des Carbeniumions in das stabile Ammoniumion ist gleichbedeutend mit einem Kettenabbruch.

Weiter wurde nachgewiesen<sup>53)</sup>, daß Chlorionen die Polymerisation des Styrols durch Zinntetrachlorid hemmen. Diese Hemmung durch Chlorionen ist ebenfalls durch eine Reaktion dieses Chlorions mit der ionoiden Polymerisationskette im Sinne folgender Formeln verständlich zu machen:



Die Inhibierung dieser durch Friedel-Crafts-Katalysatoren ausgelösten Polymerisationen durch negativ geladene Teilchen

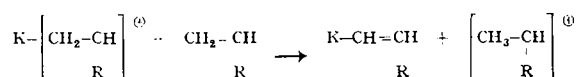
<sup>51)</sup> R. M. Thomas, I. E. Lighthown, W. J. Sparks, P. K. Frolich, E. V. Murphy, Ind. Engng. Chem. 32, 1283 [1940]; L. M. Welch, J. F. Nelson, H. L. Wilson, ebenda 41, 2834 [1949].

<sup>52)</sup> J. George, H. Wechsler, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3891 [1950].

<sup>53)</sup> Dieselben, ebenda 72, 3896 [1950].



(Chlorion) oder solche Molekeln, die einsame Elektronenpaare besitzen (Amine, Alkohole, Äther), kann als Beweis für den Ablauf dieser Ionenkettenpolymerisationen über Carbeniumionen angesehen werden. Gleichzeitig können diese Beispiele, insbesondere die Reaktionen mit einem negativen Ion<sup>21c)</sup> als Modelle für den Kettenabbruch einer kationischen Ionenkettenpolymerisation dienen. Auf die Möglichkeit einer Übertragungsreaktion<sup>19)</sup> zwischen einer wachsenden Kette und einer monomeren Molekel im Sinne der Gleichung



sei hingewiesen.

### Anionische Ionenkettenpolymerisation

Im Gegensatz zu Polymerisationen über Radikale oder Kationen ist über Polymerisationen, die durch Basen ausgelöst werden, also über einen anionischen Reaktionsmechanismus verlaufen, weniger bekannt. *Pechmann*<sup>54)</sup> zeigte, daß Crotonsäureäthylester durch Alkoholat zu einem Dimeren reagiert. *Vorländer* polymerisierte Styrol durch Natriummalonester<sup>55)</sup> und *Braylants*<sup>56)</sup> Allylanid durch Alkoholat oder *Grignard*-Verbindungen. Diese Reaktionen verlaufen nur langsam und ergeben niedermolekulare Produkte.

In den letzten Jahren wurden in einer Reihe von Arbeiten Verbindungen nach dem anionischen Reaktionsmechanismus zu höhermolekularen Polymerisaten umgesetzt. Nach diesem Ionenkettenmechanismus lassen sich 1) ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 2) Acrylsäure-, Methacrylsäureester, 3) Acrylnitril, Methacrylnitril, 4) Nitroolefine, 5) Cyansorbinsäureester polymerisieren.

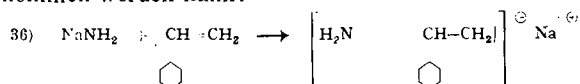
### Butadien

Butadien ist in verschiedener Weise polymerisierbar. In Gegenwart von Perverbindungen polymerisiert es nach dem Radikalkettenmechanismus, während die Polymerisation durch Alkali-alkyle als metallorganische Synthese zu deuten ist. Für die durch freies Alkalimetall bewirkte Polymerisation des Butadiens wurde nachgewiesen, daß sie weder als Radikalkettenmechanismus noch als metallorganische Synthese gedeutet werden kann<sup>57)</sup>. Auf die Möglichkeit, die durch Alkalimetall bewirkte Synthese des Butadiens über einen anionischen Ionenkettenmechanismus zu deuten, sei hingewiesen<sup>58)</sup>.

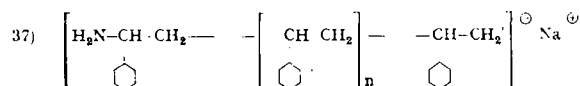
### Styrol

Styrol polymerisiert bei tiefer Temperatur in flüssigem Ammoniak durch Natriumamid zu Produkten vom Molekulargewicht 1000–4000<sup>59)</sup>.

Dieses Molekulargewicht entspricht einem bei 240° durch Erhitzen hergestellten Polystyrol. Die Ausbeute und das Durchschnittsmolekulargewicht sind unabhängig von der Katalysatorkonzentration. Die Reaktion ist ein Beispiel für eine anionische Kettenpolymerisation, für die das folgende Reaktionsschema angenommen werden kann:



Durch die Addition des Amidions an die polarisierte Styrol-Molekel entsteht ein Carbenanion. Dieses Anion startet eine Polymerisationskette, die zu



führt. Der Kettenabbruch kann beispielsweise durch Addition eines Protons erfolgen. Wenn dieser Reaktionsablauf richtig ist, müssen die erhaltenen Polystyrolmolekeln Amino-Gruppen enthalten. Dieses ist der Fall. Derart hergestelltes Polystyrol läßt

sich in Xylol-Lösung mit Phosgen an der Amino-Gruppe umsetzen und ergibt Produkte mit wesentlich höherem Molekulargewicht<sup>59)</sup>.

Im Gegensatz zu Styrol werden  $\alpha$ -Methylstyrol oder Butadien nicht durch Natriumamid in flüssigem Ammoniak polymerisiert. Ebenso ist Styrol nicht durch Natriumamid in Äther polymerisierbar.

### Acrylsäure und Methacrylsäure

Wesentlich reaktionsfreudiger als das Styrol sind bei der anionischen Polymerisation Acrylsäure- und Methacrylsäureester und die entsprechenden Nitrile<sup>60)</sup>. So läßt sich Methacrylsäurenitril durch *Grignard*-Reagenzien in Äther zu Polymeren vom Molekulargewicht 8000, durch Triphenylmethyl-natrium zu Polymeren vom Molekulargewicht 20000 und durch Natrium in flüssigem Ammoniak bei –75° zu einem Polymerisat vom Durchschnittsmolekulargewicht 100000 polymerisieren<sup>61)</sup>.

Unter diesen Reaktionsbedingungen werden Isobutylen und Styrol nicht polymerisiert. Acrylester ergibt viscosc Öle, Methacrylsäureester ein festes Polymerisat vom Durchschnittsmolekulargewicht 16000. Der Reaktionsablauf erfolgt ähnlich dem beim Styrol angegebenen Schema. *Landler*<sup>62)</sup> untersuchte, ähnlich wie bei der kationischen Polymerisation des Styrols beschrieben wurde, die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters durch Butylmagnesiumbromid, das radioaktives Brom enthielt, und fand, daß die Polymerisate vom Durchschnittsmolekulargewicht 10–20000 ein Bromatom auf 1–2 Ketten enthalten. Hieraus könnte man schließen, daß ein Teil der Kette durch die Addition des Katalysators an eine monomere Molekel gestartet wird, und daß ein Teil des Kettenabbruchs ohne Abspaltung des Katalysators erfolgt.

Nach der Methode von *Beaman* hat *Foster* die Mischpolymerisation des Methacrylsäureesters mit Methacrylnitril durch Natrium in flüssigem Ammoniak in folgender Versuchsordnung untersucht<sup>48)</sup>:

Die Mischung der Monomeren wird auf –55° abgekühlt, mit flüssigem Ammoniak verdünnt und hierzu unter Rühren eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak hinzugefügt. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid wird die Reaktion abgebrochen. Aus den so erhaltenen Versuchsdaten werden die Parameter  $r_1$  und  $r_2$  berechnet und mit den entsprechenden Werten für die peroxydische Polymerisation verglichen (s. Tabelle 6).

Aus diesem Vergleich kann man schließen, daß zwischen dem Reaktionsablauf nach dem radikalischen oder anionischen Mechanismus wesentliche Unterschiede bestehen. Bei der radikalischen Mischpolymerisation zeigen beide wachsenden Radikalketten, also die mit einer endständigen Methacrylester- und die mit einer endständigen Methacrylnitril-Gruppe die Neigung, bevorzugt das andere Monomere an die Kette anzulagern. Im Gegensatz hierzu addieren bei der anionischen Polymerisation beide Arten der wachsenden Kette, die mit einem endständigen Methacrylester- oder Methacrylnitril-Rest wesentlich leichter das Methacrylnitril. Das Wachstum nach der radikalischen Kette ergibt ein Polymeres von gleichmäßigerer Zusammensetzung. Die größere Reaktionsfähigkeit des Esters gegenüber dem Styrol und des Nitrils gegenüber dem Ester bei der anionischen Polymerisation wird durch die stärkere Polarität der Doppelbindung, verursacht durch die Ester-Gruppe einerseits und die Nitril-Gruppe andererseits, verständlich.

Eine noch größere Neigung als die ungesättigten Nitrile zur Polymerisation durch Basen zeigen die Nitroolefine<sup>63)</sup>. So polymerisiert Nitroäthylen in Gegenwart einer Spur von Alkali heftigst zu höhermolekularen Produkten.

### $\alpha$ -Cyansorbinsäure

Das beste Beispiel für eine Polymerisation, die nach dem anionischen Mechanismus verläuft, stellt die Polymerisation der  $\alpha$ -Cyansorbinsäure durch Alkalien dar.

<sup>54)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3329 [1900].

<sup>55)</sup> P. Herrmann, D. Vorländer, Chem. Zbl. 1899, 730.

<sup>56)</sup> Bull. Soc. chim. Belgique 32, 317 [1923]; 35, 239 [1926].

<sup>57)</sup> K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer, H. Willems, Liebigs Ann. Chem. 567, 43 [1950].

<sup>58)</sup> B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, 938, S. 108–109 Enke, Stuttgart 1938.

<sup>59)</sup> J. J. Sanderson, O. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1595 [1949]; A. G. Evans, diese Ztschr. 62, 271 [1950].

<sup>60)</sup> A. G. Evans, diese Ztschr. 62, 271 [1950].

<sup>61)</sup> R. G. Beaman, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3115 [1948].

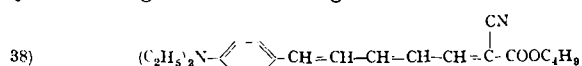
<sup>62)</sup> Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 68, 992 [1949].

<sup>63)</sup> H. Wieland, E. Sakellarios, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 901 [1919]; F. Schmidt, G. Rutz, ebenda 61, 2142 [1928]; Blomquist, Papp, Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1519 [1945]; G. D. Buckley, O. W. Scaife, J. Chem. Soc. 1947, 1471.

Die  $\alpha$ -Cyansorbinsäure läßt sich durch Kondensieren von Crotonaldehyd mit dem Natriumsalz der Cyanessigsäure in wässriger Lösung erhalten<sup>64</sup>). Diese Reaktion findet im alkalischen Bereich statt und zeigt bei einem  $p_H$  von 11 ein Maximum der Ausbeute. Die  $\alpha$ -Cyansorbinsäure läßt sich mit Alkoholen verestern. Diese Ester zeigen eine überraschende Eigenschaft; in Gegenwart von alkalischen Stoffen polymerisieren diese Ester zu hochmolekularen Produkten<sup>65</sup>).

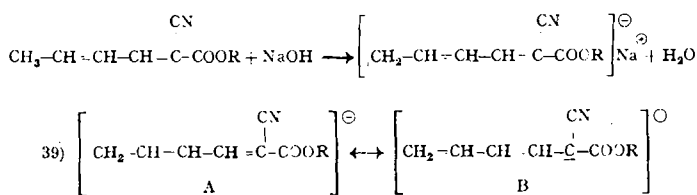
Als Katalysatoren kommen organische Basen, Alkoholate, Alkalien in wässriger Lösung oder fester Form in Frage. Die Polymerisation kann als Blockpolymerisation oder als Emulsionspolymerisation geschehen. Im ersteren Falle entstehen vorwiegend harzartige, spröde, im zweiten Falle elastischere Polymerisationsprodukte.

Diese neuartige Reaktion kann als *Michael*-Addition gedeutet werden, da die Molekel der Ester der  $\alpha$ -Cyansorbinsäure sowohl eine aktivierte Methyl-Gruppe als auch eine additionsfähige Doppelbindung enthält. Die Reaktionsfähigkeit der Methyl-Gruppe wird durch den Umsatz mit Aldehyden bewiesen<sup>66)</sup>. Als Beispiel sei die Kondensation von p-Diäthylaminobenzaldehyd und  $\alpha$ -Cyansorbinsäurebutylester erwähnt, die in Essigsäureanhydrid zu folgender Verbindung führt:

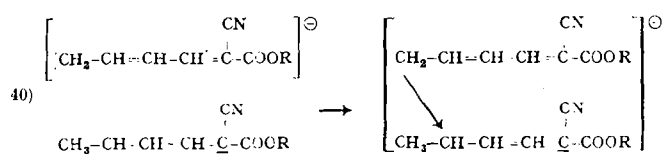


Der erste Schritt der alkalischen Polymerisation besteht im Sinne einer *Michael*-Addition in der Anlagerung der aktivierten Methyl-Gruppe einer Estermolekel an das additionsbereite Doppelbindungssystem einer zweiten Molekel. Die Addition ist in 1,2- oder 1,4-Stellung möglich. Das letztere ist auf Grund von Arbeiten von *Vorländer*<sup>67)</sup> wahrscheinlicher. In der Elektronenschreibweise kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden:

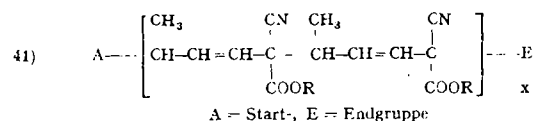
Durch die Wirkung des basischen Katalysators entsteht aus der Ester-molekel unter Abdissoziieren eines Protons ein Anion, das mesomer ist:



Es lagert sich in seiner Carbeniatform A oder B mit seinem einsamen Elektronenpaar in 1,2- oder 1,4-Stellung ein in die Oktettlücke der polarisierten Doppelbindung einer weiteren Molekel:



Diese Molekel enthält wieder ein anlagerungsfähiges Elektronenpaar, so daß weitere Anlagerung möglich ist. Es tritt Polymerisation ein, die zu einer Makromolekel folgender Formel führt:



Die alkalische Polymerisation zeigt Merkmale einer echten Polymerisationsreaktion. Der Keim bildet sich unter dem Einfluß eines alkalischen Katalysators durch Abdissoziieren eines Protons. Das entstehende Anion in seiner Carbeniatstruktur kann als Polymerisationskeim angesprochen werden. Die Wachstumsreaktion ist eine ständige Addition und kann als anionische Ionenkettenpolymerisation aufgefaßt werden. Ursache des Kettenabbruchs ist möglicherweise die Addition eines Protons oder eine Übertragungsreaktion.

Verbindungen mit einer aktiven Methylen-Gruppe beeinflussen die alkalische Polymerisation<sup>8a</sup>), wie folgende Tabelle zeigt:

Zusatz 1 : 300 Mol	Polymerisations- grad K-Wert <sup>89)</sup>
—	100
Malonester . . . . .	95
Acetessigester . . . . .	88
Cyannessigester . . . . .	75
Malodinitril . . . . .	60
Butanol . . . . .	100,5
Sorbinsäurebutylester . . .	99,0
Hydrochinon . . . . .	102,0
Phenyl- $\beta$ -naphthylamin . .	103,5

Tabelle 7

Einfluß des Zusatzes verschiedener Verbindungen auf den Polymerisationsgrad bei der alkalischen Polymerisation des  $\alpha$ -Cyansorbin-säurebutylesters

Wird die alkalische Emulsionspolymerisation des  $\alpha$ -Cyansorbinsäureesters in Gegenwart von Verbindungen, die aktive Methylen-Gruppen enthalten, vorgenommen, so sinkt schon bei kleinen Zusätzen an aktiven Methylen-Verbindungen der Polymerisationsgrad merklich, wie Tabelle 7 zeigt. Daß die in der Tabelle 7 gezeigte Herabsetzung des Polymerisationsgrades durch den Zusatz einer Methylen-Verbindung wirklich durch die aktivierte Methylen-Gruppe und nicht durch die Verdünnung oder andere Effekte bewirkt wird, zeigen Versuche, bei denen in gleichen Konzentrationen Zusätze solcher Verbindungen vorgenommen wurden, die keine aktive Methylen-Gruppe enthalten. Bei diesen Versuchen ändert sich der Polymerisationsgrad nur innerhalb der Versuchsfehler.

Besonders hingewiesen sei auf die Versuche unter Zusatz starker Antioxydantien, wie Hydrochinon oder Phenyl- $\beta$ -naphthylamin. Sie ändern den K-Wert der erhaltenen Polymerisate nicht.

Der Zusatz dieser aktiven Methylen-Verbindung beeinflusst nicht nur das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate, sondern auch die Polymerisationsgeschwindigkeit, wie Tabelle 8 zeigt.

Zusatz von 1 : 360 Mol von:	Polymerisations- zeit sec:
—	450
Malonester .....	420
Acetessigester .....	400
Cyanessigester .....	260
Malodinitril .....	60

Tabelle 8

Einfluß des Zusatzes einer Methylen-Komponente auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei der alkalischen Polymerisation des  $\alpha$ -Cyansorbinsäureesters

Sowohl die Erniedrigung des Polymerisationsgrades als auch Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit sprechen dafür, daß die zugesetzten Verbindungen in der gleichen Weise als Polymerisationskeime wirken, wie es Formel 39 für  $\alpha$ -Cyansorbin-säureester zeigt. Sie erhöhen die Zahl der Polymerisationskeime, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit gesteigert und gleichzeitig der mittlere Polymerisationsgrad verringert wird.

Technisch ist der Cyansorbinsäureester und die Polymerisation durch Alkali in kleinem Umfange für Klebstoffe, Kitt und Fußbodenbelagmassen benutzt worden.

Ordnet man die durch Basen nach dem anionischen Mechanismus polymerisierbaren Verbindungen nach abnehmender Reaktionsfähigkeit, so erhält man die Reihe: Cyansorbinsäureester, Nitroolefine, Acrylnitril, Acrylester, Diene, Styrol.

Diese Zusammenstellung zeigt, welche Vielzahl von Verbindungsklassen durch Säuren oder Basen polymerisiert werden können. Diese Polymerisationen verlaufen in Abhängigkeit von den benutzten Katalysatoren entweder über einen kationischen oder einen anionischen Mechanismus. Neben die Radikalkettenpolymerisation tritt gleichberechtigt die Ionenkettenpolymerisation.

Eingeg. am 2. Februar 1951

[A 333]

<sup>64)</sup> I.G. Uerdingen, *K. Hamann*, DRP. 696318.

<sup>65</sup>) I.G. Uerdingen, K. Hamann, DRP. 672928.

<sup>66)</sup> I.G. Uerdingen, L. M. Coenen, K. Hamann, DRP. 696 243 [1936]; G. Wittig u. H. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1387 [1939].

<sup>67)</sup> Vorländer, Weissheimer, Sponnagel, Liebigs Ann. Chem. 345, 228 [1906].

<sup>68)</sup> I.G. Uerdingen, K. Hamann, DRP. 696243.

<sup>69)</sup> H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 61 [1932].