

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^{*}

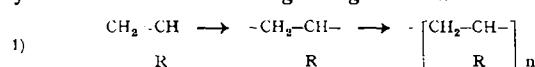
Von Dr. K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen

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

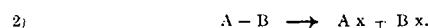
Neben der Addition ist die Polymerisation eine der wichtigsten Reaktionen der Verbindungen mit Doppelbindungen. Die Polymerisation kann wie folgt dargestellt werden:



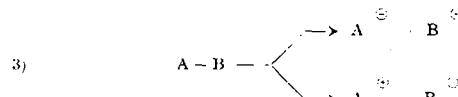
Der erste wesentliche Reaktionsschritt bei der Polymerisation vor der weiteren Verknüpfung der Einzelmoleküle ist die „Aktivierung“ der Doppelbindung, dargestellt als Aufrichtung dieser Doppelbindung.

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:

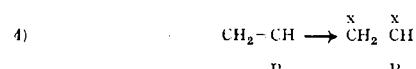


^{*} Vorgetragen vor der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“, Frankfurt a.M., vom 10.–11. Juli 1950.

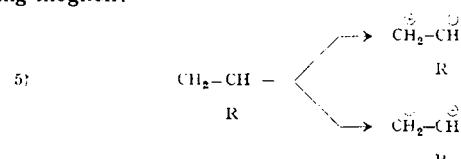
Ist A–B eine organische Verbindung, in der A und B Kohlenstoffatome sind, so kann bei der Spaltung einer C–C-Bindung in Ionen ein Kohlenstoffkation, ein Carbeniumion, oder ein Kohlenstoffanion, ein Carbeniation, entstehen. Je ähnlicher die Reste A und B sind, d. h. je symmetrischer die zu spaltende Bindung, 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-

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“¹⁾.

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 gehemmt²⁾. Ebenso läßt sich Methacrylsäureester durch Natrium in flüssigem Ammoniak in Gegenwart des Natriumsalzes des Hydrochinons polymerisieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute bleiben unverändert³⁾. Die Polymerisation des Styrols durch Natriumamid in flüssigem Ammoniak wird durch tert. Butylhydrochinon nicht geändert⁴⁾. Die durch Basen ausgelöste Polymerisation des Cyansorbinsäureesters läßt sich durch Antioxydantien, wie Hydrochinon, Chinon, Oximen, Phenyl-β-naphthylamin nicht beeinflussen⁵⁾.

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. Pepper⁶⁾ untersuchte die Polymerisation des Styrols und α-Methylstyrols mit Zinntrichlorid 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 SnCl₄ 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 Zinntrichlorid festgestellt. Triphenylmethylchlorid polymerisiert Vinylotyläther⁷⁾ und ist in solchen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff 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.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

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

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

⁴⁾ J. J. Sanderson, C. R. Hauser, ebenda 71, 1595 [1949].

⁵⁾ Eigene Versuche (s. Tabelle 7, S. 240).

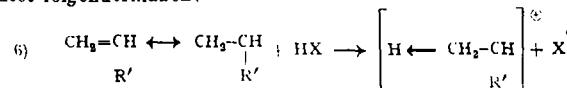
⁶⁾ Nature [London] 158, 789 [1946]; Trans. Faraday Soc. 45, 397 [1949].

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

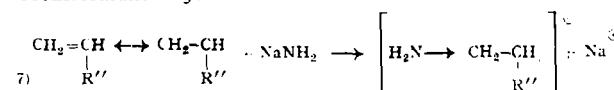
Beide Polymerisationsarten, die durch Radikale und die durch Säuren ausgelösten, zeigen eine grundverschiedene Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hieraus muß man auf einen anderen Reaktionsmechanismus schließen.

Die Natur der Katalysatoren läßt Schlüsse über den Reaktionsablauf zu. Säuren und Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Zinntrichlorid können als „Säuren in weiterem 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. Für 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 Moleköl 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 ionoide Moleküle. 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 Isobutylene, 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	Radikalketten-polymerisation	Ionenkettenpolymerisation kationische	Ionenkettenpolymerisation anionische
CH_2-CH_2	[+]	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$	[+]	-	[+]
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$	-	[+]	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	[+]	[+]	-
$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OR}$	- ?	[+]	..
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OR})_2$	-	+	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOR}$	[+]	-	+
$\text{CH}_2=\text{CHHg}$	[+]	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COR}$	+	- ?	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOR}$ R	[+]	-	[+]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CN}$ CH ₃	[+]	-	[+]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	-	[+]	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$	-	[+]	-
CH_2-CH_2	-	[+]	- ?
CH_2-CH_2	-	[+]	-
CH_2-CH_2	-	[+]	-
CH_2-CH_2	-	[+]	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	[+]	[+]	-

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“^{8,9,10,11,12}.

Isobutyle

Olefine lassen sich durch Friedel-Crafts-Katalysatoren oder Säuren polymerisieren. Technisch bedeutungsvoll ist die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen¹³). Zu den meist bearbeiteten Polymerisationen dieser Art gehört die Polymerisation des Isobutylen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren. Im Gegensatz zur schlechten Polymerisierbarkeit des Isobutylen durch radikalliefernde Stoffe lässt sich Isobutyle mit Friedel-Crafts-Katalysatoren glatt polymerisieren¹⁴). 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. Heilmann, 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-Connradi, J. Amer. Chem. Soc. 62, 276 [1940].

der verschiedenen Katalysatoren ist in Tabelle 3 nach Arbeiten von Plesch, Polanyi und Skinner¹⁵) zusammengestellt.

Katalysator	%	Reakt.-Zeit	Ausb. an Polymerem in %	Mol.-Gew. 10 ³
BF_3	0,05	sec.	100	120–150
AlBr_3	0,05	1–5 Min.	70–90	120–150
TiCl_4	0,12–0,25	20–70 „	35–50	100–130
TiBr_4	1,0–1,5	12–18 Std.	30–50	70–90
BCl_3	0,9–1,5	12–18 „	0,5–1,5	30–50
BBr_3	0,6–1,0	12–18 „	0,5–1,5	20–30
SnCl_4	1,5–2,5	17–50 „	10–18	12–25

Tabelle 3
Wirksamkeit von Friedel-Crafts-Katalysatoren bei der Polymerisation des Isobutylen

Die Reaktion mit Borfluorid tritt in flüssiger Phase, selbst bei Temperaturen von -50 bis -100°, in kürzester Zeit ein¹⁶). 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 Isobutylen abhängt. Selbst mit 0,006% Borfluorid lässt sich die Polymerisation des Isobutylen erreichen.

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

Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen kann man alle Polymeren des Isobutylen vom Dimeren bis zu einer Makromolekül, die 5000–6000 Isobutyleneinheiten enthält, herstellen¹⁷).

Bei schwächeren Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Titan-tetrachlorid¹⁸) 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, Trichlorsäure oder Schwefelsäure wirken.

So zeigt z. B. Isobutyle in Hexan-Lösung bei -80° 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 ein¹⁹).

In Bild 2 ist die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Isobutylen durch Zinn-tetrachlorid in Äthylenchlorid-Lösung bei -78° von der Konzentration des als Kokatalysator zugesetzten Wassers nach Arbeiten von Norrish und Russel dargestellt²⁰). Bild 2 zeigt die Bedeutung des Wassers für das Eintreten der Reaktion.

Im Gegensatz zur schnellen Polymerisation des Isobutylen in flüssiger Phase durch Borfluorid kann Isobutyle 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 Mitarbeitern²¹), die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit des Isobutylen in der Gasphase von der Reinheit des benutzten Isobutylen und von der Gegenwart des als Kokatalysator benutzten tert. Butylalkohols. Ähnlich wie Isobutyle verhält sich Diisobutyle²²).

Die Polymerisation des Isobutylen in der Gasphase durch Borfluorid erfordert also, ebenso wie die Reaktion durch schwächere Friedel-Crafts-Katalysatoren bei niederen Temperaturen einen Kokatalysator²³).

Im Gegensatz hierzu hat man bisher angenommen, daß die Polymerisation des Isobutylen 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 D.R.P. 641284, E.P. 421118, 432196. A. G. Evans, G. W. Meadows, J. Polymer. Sci. 4, 389 [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].

^{21b} Dieselben, ebenda 160, 869 [1947].

^{21c} A. G. Evans, M. Polanyi, J. Chem. Soc. 1947, 252.

²² A. G. Evans, M. A. Weinberger, Nature [London] 159, 437 [1947].

²³ W. H. Hickinbottom, ebenda 157, 520 [1946].

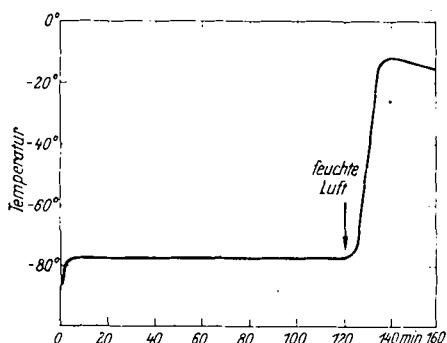


Bild 1. Polymerisation des Isobutylens durch $TiCl_4$ bei -80° (nach Plesch u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1947, 260).

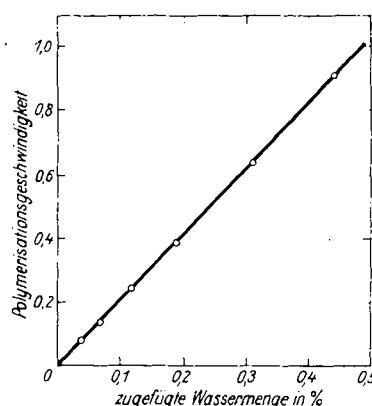


Bild 2. Abhängigkeit der Polymerisation des Isobutylens mittels $SnCl_4$ von der zugefügten Wassermenge (nach Norrish und Russel, Nature [London] 160, 543 [1947]).

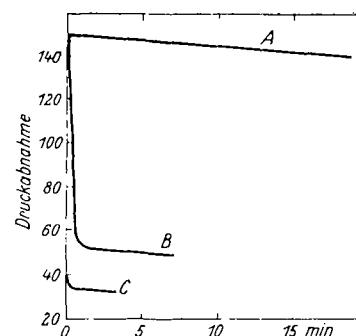
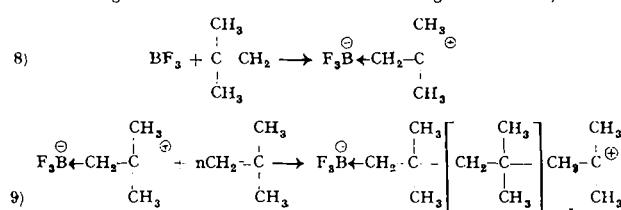


Bild 3. Polymerisation des Isobutylens durch Borfluorid (nach Evans, Polanyi, J. chem. Soc. [London] 1947, 253).
 A = Destilliertes Isobutyle + BF_3 , B = Udestilliertes Isobutyle + BF_3 , C = Destilliertes Isobutyle + tert Butylalkohol + BF_3

Meadows²⁴⁾ haben neuerdings jedoch, im Gegensatz zu vielfachen Versuchen anderer Autoren, nachgewiesen, daß, nach sorgfältiger Reinigung des Borfluorids und des Isobutylens, beim Vermischen beider Stoffe bei -80° keine Polymerisation eintritt. Für diese Versuche muß das Isobutyle 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° in einem Gefäß, das im Hochvakuum durch Erhitzen auf 400° 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 Isobutylens 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 Isobutylens durch Borfluorid allein wurde bisher folgender Reaktionsmechanismus angenommen²⁵⁾:



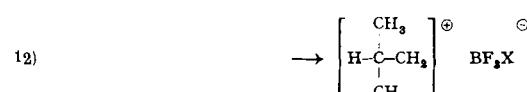
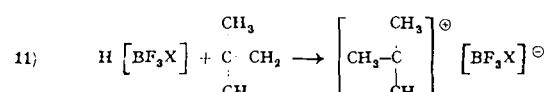
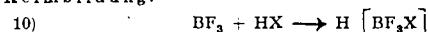
Das Borfluorid lagert sich unter Polarisierung der Äthylen-Bindung an das Elektronenpaar des Olefins an. Das entstehende Addukt kann in seiner Oktettlücke weitere Olefinmoleküle anlagern und so eine Polymerisationskette auslösen.

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 Isobutylens durch einen Friedel-Crafts-Katalysator, etwa BF_3 in Gegenwart eines Kokatalysators HX läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:

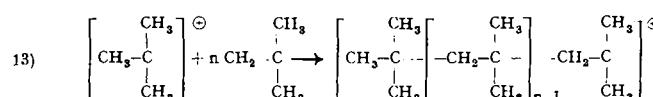
1. Keimbildung.



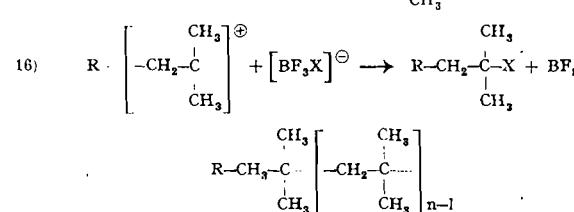
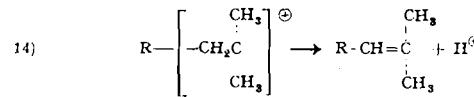
²⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 46, 327 [1950].

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

2. Kettenwachstum.

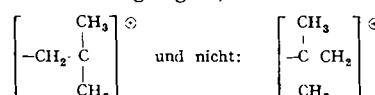


3. Kettenabbruch.



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

Durch die Reaktion des Metallhalogenids mit dem Kokatalysator entsteht der Komplex $H[BF_3X]$. Die Reaktion dieses Komplexes mit einer Isobutylemolekel löst die Polymerisationsreaktion aus. Der wesentliche Schritt ist, wie Whitemore²⁶⁾ zuerst für die durch Säuren ausgelöste Polymerisation von Olefinen vorgeschlagen hat, die Addition des Protons an das Isobutyle. 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 Moleküle Isobutyle 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^{21c)} im Sinne der Gleichungen 14–16 stattfinden.

Diese Annahmen sind durch eine Reihe von Arbeiten bestätigt worden. Farkas²⁷⁾ 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 Polyisobutylens²⁸⁾ und durch röntgenographische Untersuchungen²⁹⁾ wurde die Kopf-Schwanz-Struktur bewiesen.

²⁶⁾ Ind. Engng. Chem. 26, 94 [1934].

²⁷⁾ A. Farkas, L. Farkas, ebenda 34, 716 [1942].

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

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

Dainton und Sutherland³⁰) 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 $>\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe und die Abwesenheit der Gruppe $-\text{CH}=\text{C}<$ 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 Isobutyl-Polymerisation

Die technische Polymerisation des Isobutylen wird beispielsweise in einer Lösung von Äthan bei Temperaturen von -70° bis -100° 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 verstreichen 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 weichgummähnliche 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 weichgummige Oppanol B 200 für Verwendungen auf dem Kautschukgebiet und für Auskleidungszwecke gefunden.

Styrol und α -Methylstyrol

Styrol³¹) und α -Methylstyrol³²) 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 α -Methylstyrols in Äthylchlorid mittels Aluminiumchlorid bei $+23^\circ$ ein Molekulargewicht von rund 1000, bei -130° 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 Isobutylens angegeben wurden, beschrieben werden. Landler³³) 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 Katalysatorenmoleköl enthält. Hieraus könnte man schließen, daß bei dieser kationischen Ionenkettenpolymerisation die Kette durch Addition des Katalysators an eine monomere Moleköl 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-

³⁰) J. Polymer. Sci. 4, 37 [1949].

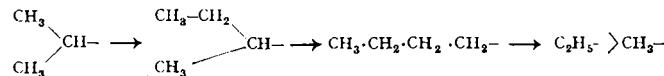
³¹) G. Williams, J. Chem. Soc. 1938, 246 1046; 1940, 775; D. C. Pepper, Trans. Faraday Soc. 45, 404 [1949].

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

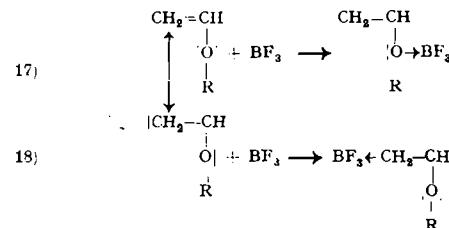
³³) Landler, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 68, 992 [1949].

flächenaktive Silicate und durch Jod³⁴) polymerisieren, nicht da gegen durch Natrium und nur sehr schlecht durch Peroxyde^{35a}).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Vinyläther ist stark abhängig von der Struktur; sie sinkt in der Reihenfolge^{35b}):



Es ist überraschend, daß die verzweigten Alkyläther die Polymerisation befördern. Eine Deutung könnte folgende Überlegung geben^{35c}): Im Sinne des Formelschemas:



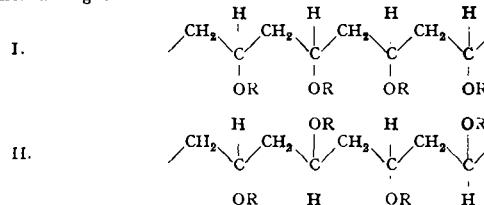
kann Borfluorid sowohl mit dem einsamen Elektronenpaar des Äthersauerstoffs als auch mit dem einsamen Elektronenpaar des β -C-Atoms der polarisierten Doppelbindung reagieren. Je größer und verzweigter der Alkylrest ist, um so eher wird die Anlagerung an den Sauerstoff sterisch gehindert, während die Anlagerung an die Doppelbindung, die zur Auslösung einer Polymerisation führt, bevorzugt ist. Diese Annahme wird bestätigt durch die Beständigkeit der Ätherate des Borfluorids^{35d}). 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^{35a-d}). 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° 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 Lichtzerstreuung 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 verschiedenen schnellen Abbau beim Walzen. Das Molekulargewicht des elastischen Polymeren ist ungefähr doppelt so groß wie das des kristallinen (554000 zu 212000³⁶)). 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 Makromoleköl, bedingt durch unterschiedliche Stellung der Alkoxy-Gruppen auf den beiden Seiten der Kette, wie es folgendes Schema zeigt:



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

^{35a}) C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, M. McKinley, Ind. Engng. Chem. 39, 180 [1947].

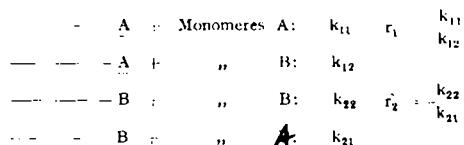
^{35b}) C. E. Schildknecht, S. T. Gross, ebenda 41, 1998 [1949].

^{35c}) C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, ebenda 41, 2891 [1949].

^{35d}) H. C. Brown, R. M. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2557 [1942].

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

Zum Verständnis der Zahlenwerte r_1 und r_2 sei das Schema einer Mischpolymerisation angeführt⁴⁹⁾:



Ein polymerisierendes Monomerenpaar A, B kann wachsende Ketten enthalten, die als Endglied entweder eine aktive Molekkel A oder eine aktive Molekkel B in Form eines Radikals oder Ions enthalten (in obigem Schema gekennzeichnet durch Unterstreichung). 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 Molekelle 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 monomerem 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 monomerem Chloropren reagieren. Bei der kationischen Polymerisation durch Borfluoridätherat bei -18° ist es umgekehrt. Beide Arten des Makroions reagieren bevorzugt mit monomerem 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 Monomeren-paars Chloropren-Styrol kommen auch beim Vergleich der Zusammensetzung der unpolymerisierten Monomerenmischung und des erhaltenen Mischpolymerisates zum Ausdruck⁵⁰⁾. In Bild 4 ist aus der Arbeit von Foster das Diagramm der Mischpolymerisation für Chloropren-Styrol dargestellt.

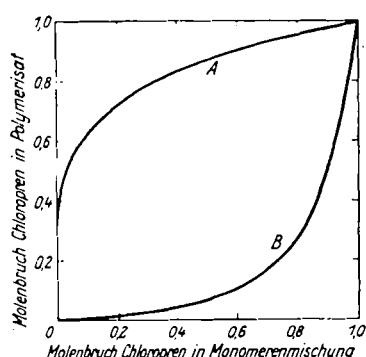


Bild 4
Diagramm der Mischpolymerisation für Chloropren-Styrol
(nach Foster, J. Polymer. Sci. 5, 371 [1950]).
A = Radikalpolymerisation
B = Kationische Ionenpolymerisation

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

⁴⁹⁾ H. Mark, diese Ztschr. 61, 313 [1949].

⁵⁰⁾ F. C. Foster, J. Polymer. Sci. 5, 371 [1950].

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

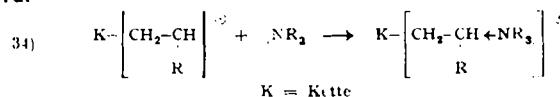
Elektronenabstoßende Gruppen verstärken bei der kationischen Polymerisation die Reaktionsfähigkeit, während elektronenanziehende Gruppen diese mindern.

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 Isobutylen mit geringen Mengen an Diolefinen durch Friedel-Crafts-Katalysatoren bei Temperaturen unter -50° erhält man ein kautschukartiges Hochpolymeres, den Butylkautschuk⁵¹⁾. Der Grad des Ungesättigtheits 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.

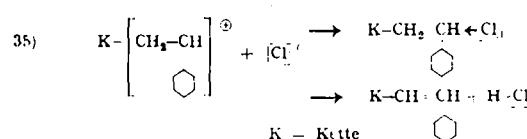
Auf die Mischpolymerisation der Vinyläther untereinander und des Tetrahydrofurans mit Äthylenoxyd oder Trimethylenoxyd ist schon an früheren Stellen hingewiesen worden.

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 Inhibition dieser Reaktion durch andere Stoffklassen bestätigt. So wirken verschiedene Stoffe, wie Olefine²⁸⁾, Alkohole¹⁹⁾, Äther¹⁹⁾, Halogenwasserstoffe²⁸⁾, Schwefelwasserstoffe²⁸⁾ bei der Polymerisation des Isobutylen durch Borfluorid als Inhibitoren. Höhere Olefine, wie Butylen, Amylen, Diisobutylene setzen die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht herab. Durch den Gehalt von 1% Butylen wird das Molekulargewicht des Polyisobutylen von 250000 auf 180000 gesenkt. Die Polymerisation des Styrols durch Zinntetrachlorid wird durch Chlorwasserstoff gehemmt. Neuerdings wurde diese Reaktion in Gegenwart von Aminen untersucht⁵²⁾. Diese Versuche zeigten, daß Amine die Polymerisation des Styrols oder α -Methylstyrols durch Zinntetrachlorid inhibieren. Primäre Amine wirken schwächer als sekundäre und tertiäre. Aus den Versuchsergebnissen und der kinetischen Untersuchung wird geschlossen, daß die Inhibition 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 nachgewiesen⁵³⁾, 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 Inhibition dieser durch Friedel-Crafts-Katalysatoren ausgelösten Polymerisationen durch negativ geladene Teilchen

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

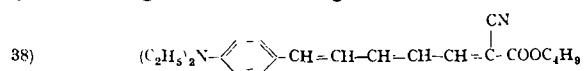
⁵²⁾ J. George, H. Wechsler, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3891 [1950].

⁵³⁾ Dieselben, ebenda 72, 3896 [1950].

Die α -Cyansorbinsäure lässt sich durch Kondensieren von Crotonaldehyd mit dem Natriumsalz der Cyanessigsäure in wässriger Lösung erhalten⁶⁴⁾. Diese Reaktion findet im alkalischen Bereich statt und zeigt bei einem pH von 11 ein Maximum der Ausbeute. Die α -Cyansorbinsäure lässt sich mit Alkoholen verestern. Diese Ester zeigen eine überraschende Eigenschaft; in Gegenwart von alkalischen Stoffen polymerisieren diese Ester zu hochmolekularen Produkten⁶⁵⁾.

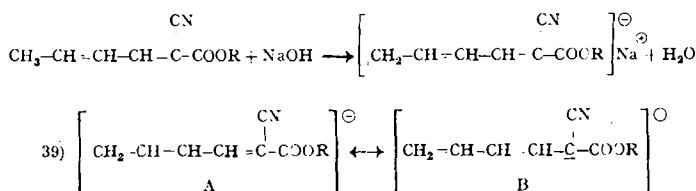
Als Katalysatoren kommen organische Basen, Alkoholate, Alkalien in wässriger Lösung oder fester Form in Frage. Die Polymerisation kann als Blockpolymerisation oder als Emulsionspolymerisation geschehen. Im ersten Falle entstehen vorwiegend harzartige, spröde, im zweiten Falle elastischere Polymerisationsprodukte.

Diese neuartige Reaktion kann als *Michael-Addition* gedeutet werden, da die Molekel der Ester der α -Cyansorbinsäure sowohl eine aktivierte Methyl-Gruppe als auch eine additionsfähige Doppelbindung enthält. Die Reaktionsfähigkeit der Methyl-Gruppe wird durch den Umsatz mit Aldehyden bewiesen⁶⁶). Als Beispiel sei die Kondensation von p-Diäthylaminobenzaldehyd und α -Cyansorbinsäurebutylester erwähnt, die in Essigsäure-anhydrid zu folgender Verbindung führt:

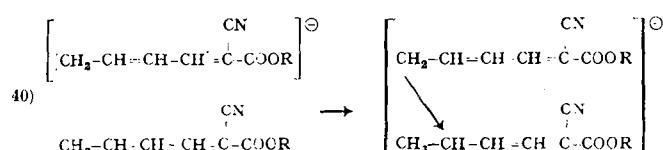


Der erste Schritt der alkalischen Polymerisation besteht im Sinne einer *Michael-Addition* in der Anlagerung der aktivierten Methyl-Gruppe einer Estermoleköl an das additionsbereite Doppelbindungssystem einer zweiten Moleköl. Die Addition ist in 1,2- oder 1,4-Stellung möglich. Das letztere ist auf Grund von Arbeiten von Vorländer⁶⁷⁾ wahrscheinlicher. In der Elektronenschreibweise kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden:

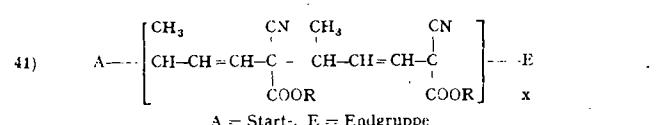
Durch die Wirkung des basischen Katalysators entsteht aus der Estermoleköl unter Abdissoziieren eines Protons ein Anion, das mesomer ist:



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 Moleköl enthält wieder ein anlagerungsfähiges Elektronenpaar, so daß weitere Anlagerung möglich ist. Es tritt Polymerisation ein, die zu einer Makromoleköl 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 Polymerisation⁶⁸), wie folgende Tabelle zeigt:

Zusatz 1 : 300 Mol	Polymerisationsgrad K-Wert ⁶⁸⁾
—	100
Malonester	95
Acetessigester	88
Cyanessigester	75
Malodinitril	60
Butanol	100,5
Sorbinsäurebutylester ..	99,0
Hydrochinon	102,0
Phenyl- β -naphthylamin ..	103,5

Tabelle 7
Einfluß des Zusatzes verschiedener Verbindungen auf den Polymerisationsgrad bei der alkalischen Polymerisation des α -Cyanosorbitansäurebutylesters

Wird die alkalische Emulsionspolymerisation des α -Cyansobinsäureesters 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- β -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:	Polymerisationszeit 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
a-Cuensorbincäureesters

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 α -Cyanosorbitansäureester 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 Umfänge für Klebstoffe, Kitte 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 der Radikalkettenpolymerisation tritt gleichberechtigt die Ionenkettenpolymerisation.

⁶⁴⁾ I.G. Uerdingen, K. Hamann, DRP. 696318.

65) I. G. Uerdingen, K. Hamann, DRP. 672928.
66) I. G. Uerdingen, L. M. Coenen, K. Hamann

⁶⁶) I.G. Uerdingen, L. M. Coenen, R. Hamann, DRP. 696243 [1936]; G. Wittig u. H. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1387 [1939].

⁸⁷⁾ Vorländer, Weissheimer, Sponnagel, Liebigs Ann. Chem. 345, 228 [1906].

Eingeg. am 2. Februar 1951

[A 333]