

Mischpolymerisation II

Von Prof. Dr. H. MARK, Brooklyn, N. Y., U.S.A.

Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn

Es werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von r_1 und r_2 aus den unmittelbaren experimentellen Meßergebnissen und die quantitative Bedeutung von „Q“ und „e“ besprochen und an Beispielen dargelegt. Der Einfluß der sterischen Hinderung kann in bestimmten Grenzen berücksichtigt werden.

Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde dargestellt: Wenn man Mischpolymerisationen in homogenen Systemen bei kleinem Umsatz ausführt und die chemische Zusammensetzung der gebildeten Produkte als Funktion der Zusammensetzung der Monomerenmischung aufträgt, aus der sie entstehen, erhält man Mischpolymerisationsdiagramme, die der unmittelbare Ausdruck der experimentellen Befunde sind. Diese Diagramme können auch durch eine zweiparametrische Differentialgleichung dargestellt werden:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{M_1 + r_2 M_2} \quad (1)$$

M_1 und M_2 sind die molaren Konzentrationen der beiden Monomeren in der Mischung, dM_1 und dM_2 die in das anfängliche Mischpolymerisat eintretenden Anteile der beiden Monomeren und die beiden Parameter r_1 und r_2 sind die Verhältnisse der vier möglichen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Die Ableitung der Gleichung (1) beruht im wesentlichen auf folgenden Voraussetzungen: 1) für alle Radikale kann der Bodensteinsche stationäre Zustand als bestehend angenommen werden und 2) Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kettenendes wird nur durch die chemische Natur des Endgliedes bestimmt und hängt weder vom vorletzten Kettenglied, noch vom Polymerisationsgrad ab.

Bisher konnten alle tatsächlich quantitativ gemessenen Mischpolymerisationen von Vinyl-Derivaten mit Radikalkatalyse durch Gleichung (1) befriedigend wiedergegeben werden. Die empirischen Größen r_1 und r_2 lassen sich auf die Molekelstruktur der beiden Monomeren, d. h. auf die Natur der Substituenten an der Äthylen-Doppelbindung zurückführen. Alfrey und Price²⁾ haben vorgeschlagen, ein Monomeres durch zwei Kennzahlen „Q“ und „e“ zu charakterisieren. Dabei hängt „Q“ im wesentlichen mit der durch den Substituenten bewirkten Resonanzstabilisierung des Radikals am Kettenende zusammen, während „e“ die positive oder negative Überschußladung in der Umgebung der π -Elektronen der Doppelbindung bzw. in der Umgebung des ungepaarten Elektrons des freien Radikals ausdrückt. Die Verhältnisse der Wachstumsgeschwindigkeiten r_1 und r_2 können durch die „Q“- und „e“-Werte der beiden miteinander polymerisierenden Monomeren ausgedrückt werden:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \cdot e^{-e_1(e_1-e_2)} \quad (2a)$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \cdot e^{-e_2(e_1-e_2)} \quad (2b)$$

Kennt man von zwei beliebigen Monomeren „Q“ und „e“, so kann man im Rahmen der Gültigkeit dieser Betrachtung, ihr Verhalten bei der Mischpolymerisation vorhersagen. Dies läßt zur Ausarbeitung einer „Q“-„e“-Tafel ein, die eine theoretisch und praktisch gleich interessante und nützliche Übersicht

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 313 [1949].

²⁾ J. Polymer. Sci. 2, 71 [1947].

über das weite und verwickelte Gebiet der Mischpolymerisation zu geben beansprucht³⁾, und die sich bisher im wesentlichen bewährt hat.

Quantitative Bestimmung von r_1 und r_2 aus den experimentellen Daten

Nach einer Serie von Messungen, die zur Konstruktion eines Mischpolymerisationsdiagramms führen, erhebt sich die wichtige Frage: Welches ist der beste Weg, um aus einer Reihe zusammengehöriger Wertepaare M_1/M_2 und dM_1/dM_2 die in Gleichung (1) auftretenden Parameter r_1 und r_2 mit möglicher Sicherheit abzuleiten? Anfänglich wurde das einfachste Verfahren gewählt: Aus zwei Wertepaaren wurden die beiden „Unbekannten“ r_1 und r_2 nach Gleichung (1) in vorläufiger Weise berechnet und dann diese Werte durch Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentellen Punkte allmählich zu den bestpassenden hinkorrigiert. Diese „curve fitting“-Methode hat den Vorteil, übersichtlich und rasch zu sein; sie führt in einfachen Fällen auch zu guten Resultaten, aber sie ist nicht systematisch und läßt die existierenden Fehlergrenzen nur schwer erkennen.

Mayo und Lewis⁴⁾ haben daher die Schnittpunktmethode vorgeschlagen: Gleichung (1) kann umgeformt werden in:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{dM_1}{dM_2} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right] \quad (3)$$

Setzt man hier zwei Wertepaare M_1/M_2 und dM_1/dM_2 ein, so erhält man im r_2 - r_1 -Diagramm eine gerade Linie; jede andere Kombination liefert eine andere Gerade und der gemeinsame Schnittpunkt aller Geraden bestimmt durch seine Abszisse und Ordinate die beiden Werte r_1 und r_2 . Bild 1 zeigt die Bestimmung von r_1 und r_2 für

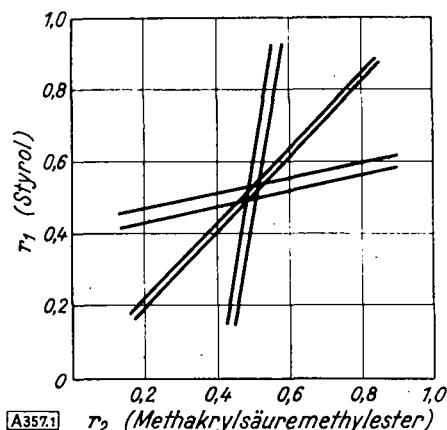


Bild 1. Schnittpunktdiagramm von Styrol und Methakrylsäuremethylester nach Lewis und Mayo

³⁾ Als der Verfasser im Februar 1950 in Ludwigshafen/Rh. in Dr. Reppes Seminar über die „Q“-„e“-Tafel berichtete, führte ihn Dr. Fickentscher nach dem Vortrag in sein Arbeitszimmer, wo über seinem Schreibtisch eine große Übersichtstafel über Mischpolymerisation hing, aus der man offenbar im wesentlichen dieselben Schlüsse ziehen konnte wie aus der „Q“-„e“-Tafel. Das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Übersicht war eben in Deutschland genau so lebhaft wie in den USA.

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 [1944].

das System Styrol(1)-Methakrylsäuremethylester(2) aus sechs Meßpunkten, wie es von Mayo und Lewis schon in ihrer ersten Arbeit gegeben wurde. Man sieht, daß sich die sechs Geraden in einem verhältnismäßig engem Bereich überschneiden, aus dem man als „beste Werte“ $r_1 = 0.520 \pm 0.026$ und $r_2 = 0.460 \pm 0.026$ ableiten kann. Die Größe des Schnittbereiches zeigt gleichzeitig anschaulich die vorliegenden Fehlergrenzen. Dieses Verfahren ist empfehlenswert, solange sich die Geraden unter nicht zu spitzen Winkeln schneiden, und führt meist zu recht befriedigenden Ergebnissen.

Ein drittes Verfahren beruht auf einer anderen Umformung von Gleichung (1). Setzt man $M_1/M_2 = g_1$ und $dM_1/dM_2 = g_2$, so erhält man

$$g_1(1-g_2) \sim (g_1^2 g_2) r_1 - r_2 \quad (4)$$

Trägt man nun den Ausdruck $g_1(1-g_2)$ gegen $(g_1^2 g_2)$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung r_1 bestimmt, während ihr Achsenabschnitt r_2 angibt. Die Streuung der einzelnen Punkte um die „beste“ Gerade gibt die vorliegenden Fehlergrenzen an.

Alle drei Verfahren setzen voraus, daß nur Mischpolymerisate von kleinen Umsätzen verwendet werden, denn Gleichung (1) und die daraus abgeleiteten Gleichungen (3) und (4) gelten als Differentialgleichungen nur für kleine polymerisierte Mengen. Um Werte für r_1 und r_2 abzuleiten, wird man daher zweckmäßig nach 10 oder 15% Umsatz halt machen und das Mischpolymerisat analysieren. Es kommt aber häufig vor, daß im Laufe andersartiger Untersuchungen Mischpolymerisate anfallen, die über einen größeren Umsatzbereich hergestellt worden sind. Um auch aus solchen Experimenten Werte für r_1 und r_2 wenigstens angenähert abschätzen zu können, haben Mayo und seine Mitarbeiter Gleichung (1) integriert und eine dem „Schnittpunkt-Verfahren“ ähnliche Methode zur Ermittlung von r_1 und r_2 ausgearbeitet. Lewis und Walling⁵⁾ haben in einer ausgezeichneten Arbeit dieses Verfahren⁶⁾ eingehend dargestellt.

Diskussion der Parameter r_1 und r_2 und ihr Zusammenhang mit „Q“ und „e“

Für eine große Zahl von Monomerenpaaren (etwa 300) sind bereits die relativen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten durch experimentelle Bestimmung bekannt. Eine umfassende Tabelle ist in der bereits zitierten Arbeit von Mayo und Walling zu finden, eine noch etwas neuere Zusammenstellung bringt das Buch über „Copolymerization“ von Alfrey, Bohrer und Mark⁷⁾. Deshalb sei hier nur ein Überblick über die typischen Fälle gegeben.

a) Wenn die relativen Anlagerungsgeschwindigkeiten der zwei Monomeren an beide Radikale gleich sind $k_{11} \approx k_{21}$, $k_{22} \approx k_{12}$, erhält man $r_1 r_2 = 1$. Unter diesen Umständen sind die beiden Monomeren in den Makromolekülen in ungeordneter Weise eingelagert; ihre relative Häufigkeit ist durch die absolute Größe von r_1 (bzw. r_2) und durch die Monomerenkonzentration gegeben. Bild 2 gibt eine Serie von Mischpolymerisationskurven, die diesem Falle entsprechen; die einzelnen Linien gehören zu verschiedenen Werten von r_1 . Betrachten wir einige

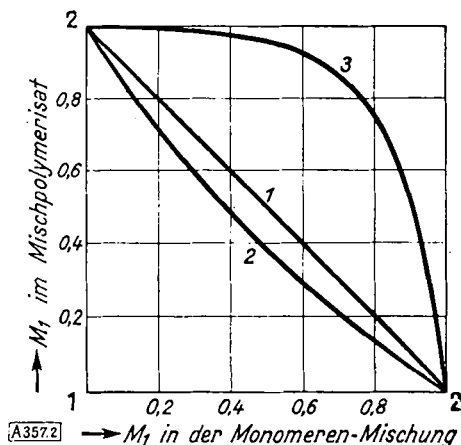


Bild 2. Einige Fälle von Mischpolymerisation mit $r_1 r_2 \sim 1.0$

konkrete Beispiele: Vinylacetat und Isopropenylacetat haben $r_1 = r_2 = 1$; ihr Diagramm (Kurve 1) ist eine gerade Linie unter 45°; alle vier Wachstumsgeschwindigkeiten sind gleich; hier liegen die ein-

fachst möglichen Verhältnisse vor. Es gibt nur sehr wenige Fälle dieser Art. Für Styrol und Butadien wurden $r_1 = 0.78$, $r_2 = 1.39$ gefunden; das Produkt ist beinahe genau Eins (1.09), aber Butadien-Monomer reagiert mit Butadien-Radikal 40% rascher als Styrol-Monomer; ebenso reagiert es mit Styrol-Radikal etwa 40% rascher als Styrol-Monomer. Die Folge davon ist, wie die Kurve 2 in Bild 2 erkennen läßt, daß das Mischpolymerisat immer etwas mehr Butadien enthält als es dem Monomerenmischungs entspricht. Bei höheren Umsätzen führt dies natürlich zu uneinheitlichen Produkten. Ein viel krasserer Fall dieser Art tritt in der Mischpolymerisation von Styrol und Vinylacetat auf, für welche $r_1 = 62$, $r_2 = 0.015$ gefunden wurde. Diese Zahlen machen nicht Anspruch auf besondere Genauigkeit; ihr Produkt ist nicht zu weit von Eins entfernt (0.93); sie führen zu Kurve 3 in Bild 2 und zeigen, daß Vinylacetat-Monomer etwa 60 mal langsamer mit den beiden Radikalen reagiert als Styrol-Monomer; die Folge ist, daß Styrol-Monomer viel rascher in das Mischpolymerisat eintritt, im Falle höherer Umsätze sehr bald aufgebraucht ist und daß ein mit hohem Umsatz hergestelltes Produkt sehr einheitlich wird.

b) Ein anderer wichtiger Fall tritt häufig auf, nämlich der, daß jedes Monomere die Reaktion mit dem anderen Radikal derjenigen mit seinem eigenen Radikal vorzieht: $r_1 = r_2 = 0$. Dann besteht die Tendenz der beiden Monomeren, in der Kette der Makromolekel regelmäßig abzuwechseln. Bild 3 zeigt einige typische Fälle. Styrol und Methakrylsäure-methylester polymerisieren gemäß $r_1 = 0.52$, $r_2 = 0.46$;

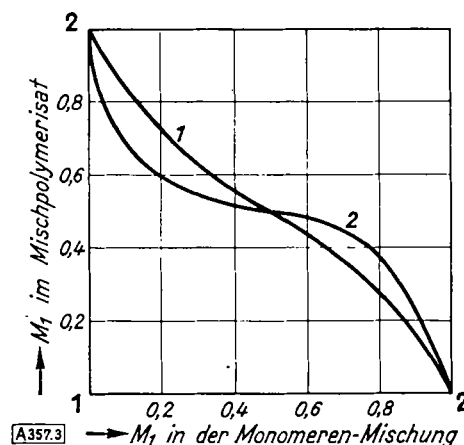


Bild 3
Einige Fälle von Mischpolymerisation mit $r_1 r_2 \ll 1.0$

jedes Monomere bevorzugt das andere Radikal bei der Anlagerung mit einem Faktor von etwa 2. Dadurch entsteht eine mäßige Tendenz zur regelmäßigen Abwechslung in den Kettenmolekülen, das Bild 3 Kurve 1 zum Ausdruck bringt. Viel stärker ausgeprägt ist diese Tendenz in der Mischpolymerisation von Styrol und Fumarsäure-diäthylester mit $r_1 = 0.40$, $r_2 = 0.09$, wo Styrol 2.5 mal schneller mit dem Esterradikal reagiert als mit seinem eigenen Radikal, während das Estermonomer beim Wachstum das Styrolradikal mit einem Faktor 11 bevorzugt. Kurve 2 in Bild 3 ist das Resultat dieses Verhaltens; ihre s-förmige Gestalt zeigt deutlich die Bevorzugung der regelmäßigen Abwechslung der Monomeren in der Kette des Polymeren.

c) Schließlich bliebe noch der Fall zu diskutieren, in dem jedes Monomere sein eigenes Radikal bevorzugt ($r_1 > 1.0$, $r_2 > 1.0$, $r_1 r_2 \gg 1$) so daß die Tendenz besteht, auseinander statt miteinander zu polymerisieren. Merkwürdigerweise ist noch kein Monomerenpaar gefunden worden, aus dessen flüssiger Phase im wesentlichen die beiden reinen Polymere als mechanische Mischung entstehen. Offenbar ist die Wahrscheinlichkeit für Kreuzungsreaktionen immer ausgeprägt genug, um Mischpolymerisation herbeizuführen, so daß in Wirklichkeit im wesentlichen nur die Fälle a) und b) angetroffen werden.

Im Sinne der in der ersten Arbeit¹⁾ kurz beschriebenen „Q“-„e“-Theorie von Alfrey und Price kann man die Fälle a) und b) in folgender Weise auf die beiden verschiedenen Einflüsse – Resonanz und Polarität – der Substituenten zurückführen. Bei der Mischpolymerisation von Styrol und Vinylacetat hat man zwei Monomere, deren Polaritäten nicht wesentlich verschieden sind. Beide Substituenten, $-C_6H_5$ und $-COCH_3$, verbreiten Elektronendichte in ihre unmittelbare Umgebung und versehen daher sowohl die π -Elektronenschale der geschlossenen Doppelbindung im Monomeren als auch das ungepaarte p-Elektron im Radikal mit einer gewissen, negativen Überschußladung. Wie man aus Tabelle 1 entnehmen kann, sind die „e“-Werte für Styrol und Vinylacetat -0.8 und -0.5 , also nicht sehr verschieden. Ganz anders steht es mit der Stabilität der beiden Radikale. Während die Phenyl-Gruppe erhebliche Resonanzmöglichkeiten bietet und das Radikal, dessen unmittelbarer Substituent sie ist, mit mehreren Kilokalorien stabilisiert, ist die Acetyl-Gruppe nur mäßig resonanzfähig und das ihr naheliegende freie Elektron sehr instabil und daher sehr reaktionsfähig. Quantitativ ist dies durch

⁵⁾ F. R. Mayo u. Ch. Walling, Chem. Rev. 46, 191 [1950].

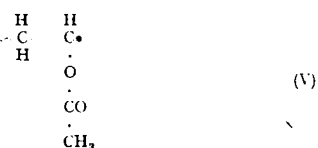
⁶⁾ Vgl. S. 207–209 der Arbeit⁵⁾.

⁷⁾ Interscience Publishing Company; New York 1951.

Monomer	Q	e	Monomer	Q	e
Akrylsäuremethylester	0,45	+ 0,6	Isobutylen	0,2	- 1,1
Akrylsäurenitril	0,55	+ 1,2	p-Jodstyrol	1,08	- 0,3
Allylacetat	0,03	- 0,2	Methakrylsäuremethylester	0,74	+ 0,4
Allylchlorid	0,05	+ 0,6	Methakrylsäurenitril	1,0	+ 1,0
m-Bromstyrol	1,20	- 0,3	α-Methylstyrol	0,65	- 1,1
p-Bromstyrol	1,20	- 0,3	m-Methylstyrol	0,15	- 0,8
Butadien	1,33	- 0,8	p-Methylstyrol	1,0	- 0,9
β-Chloräthylacrylat	0,46	+ 0,9	p-Methoxystyrol	1,0	- 1,0
m-Chlorstyrol	1,0	- 0,3	Methylvinylketon	1,0	+ 0,7
o-Chlorstyrol	1,2	- 0,3	p-Nitrostyrol	1,1	- 0,4
p-Chlorstyrol	1,1	- 0,4	Styrol	1,0	- 0,8
p-Cyanostyrol	1,61	+ 0,3	Vinylacetat	0,02	- 0,4
2,5-Dichlorstyrol	1,67	+ 0,4	Vinylbromid	0,1	+ 0,1
p-Dimethyl-amino-styrol	1,5	- 1,3	Vinylchlorid	0,04	+ 0,2
Fumarsäure-diäthylester	0,5	+ 1,5	Vinylidenchlorid	0,2	+ 0,6
Fumarsäure-dimethylester	0,6	+ 1,3	d-Vinylpyridin	1,07	- 0,1
			α-Vinylthiophen	3,0	- 0,8

Tabelle 1
Mittlere „Q“- und „e“-Werte einiger wichtiger Monomere

die erheblich voneinander verschiedenen „Q“-Werte zum Ausdruck gebracht: 1.0 für Styrol und etwa 0.02 für Vinylacetat. Abgekürzt kann man sagen: beim Styrol ist das Monomere sehr reaktionsfähig, weil es leicht in das stabile Radikal übergeht; das Radikal dagegen ist reaktionsträge, eben weil es resonanzstabilisiert ist. Beim Vinylacetat hingegen ist das Monomere sehr reaktionsträge, weil es wenig Tendenz hat in ein instabiles Radikal überzugehen; das Radikal aber sehr reaktionsfreudig, weil es nicht resonanzstabilisiert ist. Unter diesen für den Fall a) charakteristischen Umständen wird die Tendenz zum miteinander polymerisieren in Abwesenheit jeglicher polarer Einflüsse lediglich durch das Wechselspiel reaktionsfreudiger und reaktionsträger Monomere und Radikale bestimmt. Nehmen wir z. B. an, daß sich am Ende einer bestimmten Makromolekel zu einem gegebenen Zeitpunkt ein Vinylacetat-Radikal befindet:



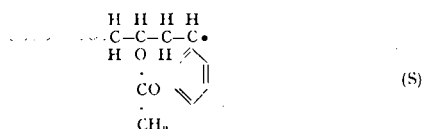
Dies ist ein sehr aktives Radikal und wird daher ziemlich rasch mit beiden Monomeren reagieren, besonders rasch aber mit dem reaktionsfähigeren Monostyrol. Nach Tabelle 2 lagert sich

Monomeres	Radikal			
	Styrol	Methakrylsäuremethylester	Akrylsäuremethylester	Vinylacetat
Styrol	176	789	11500	370000
Methakrylsäuremethylester	338	367	—	250000
Akrylsäuremethylester ..	235	—	2100	37000
Vinylacetat	3,2	18,3	233	3700

Tabelle 2

Absolute Anlagerungsgeschwindigkeiten einiger wichtiger Monomere an ihre eigenen Radikale und an die anderer Monomere bei 60° C in 1 je mol und sec. (nach Mayo und Walling, Chem. Rev. 46, 191 [1950]; vgl. auch M. S. Matheson u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 70, 497, 2610 [1949])

Styrol etwa 70 mal schneller an im Vinylacetat-Radikal als Vinylacetat selbst. Wenn die beiden Monomeren in beiläufig demselben Molverhältnis (1:1) in der Stamm-Mischung vorhanden sind, wird sehr bald das Vinylacetat-Radikal (V) durch ein Styrol-Radikal (S) ersetzt sein:



Hier liegt also eine ausgesprochene Tendenz zur „Kreuzung“ vor, die zur Folge hat, daß die Vinylacetat-Gruppen im Mischpolymerisat im wesentlichen einzelne Monomere sein werden⁸⁾. Das

⁸⁾ Es sei denn, daß die Stamm-Mischung einen sehr großen Überschuß von Vinylacetat enthält, der den ungünstigen „Q“-Wert dieses Monomeren wettmacht.

nunmehr am Kettenende befindliche Styrol-Radikal ist reaktionsträge und reagiert daher erheblich langsamer mit beiden Monomeren. Relativ am raschesten wird es das aktivere Monomere, nämlich Styrol, anlagern, und zwar nach Tabelle 2 etwa 60 mal rascher als das reaktionsträgere Vinylacetat. Es wird daher das Styrol-Radikal (S) der Ausgangspunkt einer kurzen Polystyrol-Kette werden, die im Mittel etwa 50 Monomere enthält, bis infolge der statistischen Natur der einzelnen Elementarprozesse eine besonders energiereiche Vinylacetat-Molekel Gelegenheit hat, als Radikal an das Kettenende zu kommen. Sobald dies geschehen ist, wird es aber sogleich wieder durch ein Styrol-Radikal abgelöst werden und der Vorgang wird sich wiederholen, bis ein Kettenabbruch stattfindet.

Quantitativ wird diese Bevorzugung des Styrols in gleichwertiger Weise durch die Kurve 3 in Bild 2, durch das Wertepaar $r_1 \approx 60$, $r_2 \approx 0.015$ oder durch die „Q“- und „e“-Werte der beiden Monomeren zum Ausdruck gebracht. Dieser Mechanismus wirft auch Licht auf eine Reihe von Tatsachen, die bei Mischpolymerisationen häufig beobachtet werden und zuweilen überraschen:

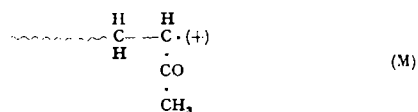
1) Die Polymerisationsgeschwindigkeit einer Mischung von viel Styrol (etwa 95%) und wenig (etwa 5%) Vinylacetat wird im wesentlichen gleich der von reinem Styrol sein; das anfänglich gebildete Produkt enthält nur sehr kleine Mengen von Vinylacetat (etwa 0.1%). Im Laufe der Reaktion verschiebt sich das Molverhältnis der Monomeren zu Gunsten des Vinylacetats, weil das Styrol sehr viel schneller aufgebraucht wird, und gegen Ende der Reaktion wird ein Produkt entstehen, das viel mehr Vinylacetat enthält. Im Durchschnitt ist das Mischpolymerisat sehr uneinheitlich.

2) Polymerisiert man eine Mischung von viel Vinylacetat und wenig Styrol, so wirkt letzteres als ein starker Verzögerer für die Geschwindigkeit der Reaktion. Wie früher beschrieben, lagert sich nämlich Styrol-Monomer sehr rasch an Vinylacetat-Radikal unter Bildung von Styrol-Radikal an. Dieses reaktionsträge Radikal wird nun im wesentlichen mit reaktionsträgen Monomeren, nämlich Vinylacetat, zusammenstoßen (weil nur wenig Monostyrol da ist) und es wird lange dauern, bis das „Styrol-Radikal-Hindernis“ am Kettenende überwunden ist und wieder ein Vinylacetat-Radikal zur Verfügung steht. Aber auch dieses wird verhältnismäßig bald wieder durch ein verzögernd wirkendes Styrol-Radikal abgelöst werden, bis alles Monostyrol verbraucht ist. Derart kann man die Induktionsperiode verstehen, die kleine Mengen Styrol bei der Polymerisation von Vinylacetat bewirken. Wiederum lassen die angeführten Parameter r_1 und r_2 oder Q_1 , e_1 und Q_2 , e_2 eine quantitative Darstellung dieser Verhältnisse zu.

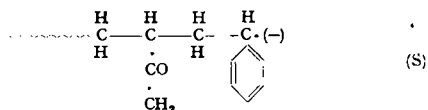
Dieser kleine Exkurs läßt auch erkennen, was im Sinne der „Q“-„e“-Tafel ein Polymerisations-Verzögerer oder Verhinderer ist, der zum Stabilisieren eines Monomeren benützt werden kann. Offenbar hat man eine Molekel zu wählen, die einen sehr großen „Q“-Wert hat, die also ein sehr stabiles Radikal bildet. Solche Molekeln werden am leichtesten unter höhersubstituierten Aromaten zu finden sein, wo viele miteinander in Resonanz befindliche Strukturen das ungepaarte Elektron erheblich stabilisieren. Hydrochinon, Dinitrochlorbenzol, tertiäres Butylbrenzkatechin sind derartige Molekeln, die mit einem Styrol- oder Vinylchlorid-Radikal sehr schnell reagieren und selbst ein außerordentlich reaktionsträges Radikal bilden, so daß ihre Anlagerung, zumindest bei niedriger Temperatur praktisch einem Kettenabbruch gleichkommt. Es ist aber sehr charakteristisch, daß die meisten Verzögerer oder Verhinderer eine obere Temperaturgrenze haben, oberhalb derer sie nicht mehr gut wirken. Es wurde gefunden, daß oberhalb dieser „kritischen“ Temperatur entweder der Stabilisator mit sich selbst polymerisiert (wie das Styrol im Vinylacetat) und sich daher schnell verbraucht, oder daß das zu stabilisierende Monomere sich an das Radikal des Verzögerers trotz seiner geringen Reaktionsfähigkeit doch anlagert und Mischpolymerisation statt Verhinderung eintritt. Koltz hat einen solchen Fall besonders schön bei der Verzögerung der Styrol-Polymerisation durch Sauerstoff herausgearbeitet und regelrechte Mischpolymerisate von Styrol und Sauer-

stoff erhalten⁹⁾. Die Einlagerung von einzelnen Kettengliedern, die sehr stabile Radikale bilden können, ist auch im Hinblick auf die thermische Stabilität der Produkte von großer Bedeutung. An einer gegebenen Stelle einer kettenförmigen Makromolekel wird um so leichter eine Kettenspaltung stattfinden, je stabiler das Radikal ist, welches dabei entsteht. Wenn man daher aus einem gegebenen Monomeren den Stabilisator nicht vollständig entfernt hat, können die geringen noch vorhandenen Reste, selbst wenn sie die Polymerisationsgeschwindigkeit selbst nicht mehr sehr ungünstig beeinflussen, doch noch durch Mischpolymerisation die thermische und chemische Stabilität des Polymeren ganz wesentlich herabsetzen. In diesem Sinne sind bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 1000 bereits 0,2 oder 0,3% von zurückgebliebenem Stabilisator sehr wohl imstande, die technischen Eigenschaften eines Polymeren sehr ungünstig zu gestalten.

Im Fall b) überwiegt die Polarität. Styrol und Methylvinylketon haben z. B. praktisch gleiche „Q“-Werte, nämlich beide 1,0, während ihre „e“-Werte sehr verschieden sind: -0,8 für Styrol und 0,7 für Methylvinylketon; r_1 und r_2 sind beide merklich kleiner als 1, nämlich 0,29 und 0,35, was eine Bevorzugung des anderen Monomeren durch einen Faktor von etwa 3 anzeigt. Betrachten wir wieder das Ende einer Kette, das in einem bestimmten Zeitpunkt von einem Methylvinylketon-Radikal gebildet ist:



so wird sich in der Nähe des ungepaarten Elektrons eine leichte positive Überschubladung befinden. Bei den unregelmäßigen Zusammenstößen dieses Kettenendes mit den beiden Monomeren ist das Styrol mit seiner negativen Überschubladung infolge der elektrostatischen Anziehung bevorzugt. Es wird sich daher als nächstes Kettenglied anlagern:

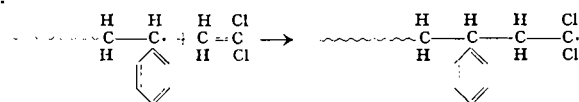


Nun wirkt ein gegenteiliger Einfluß und es entsteht ein Mischpolymerisat, in dem die beiden Monomeren bis auf Schwankungserscheinungen im wesentlichen regelmäßig abwechseln, so daß eine Bevorzugung des 1:1 Verhältnisses in der Kette entsteht (Kurve 2 in Bild 3). Polymerisiert man eine beiläufig äquimolekulare Mischung zweier solcher Monomeren, so verläuft wegen der gegenseitigen elektrostatischen Anziehung der beiden Partner die Reaktion erheblich rascher als jede der beiden Homopolymerisationen für sich: die beiden polaren Monomeren üben aufeinander eine Art „katalytischen“ Effekt aus. Dieser kann so weit gehen, daß auch „Monomere“, die allein überhaupt nicht polymerisieren, wie Stilben oder Maleinsäureanhydrid mit einem geeigneten Partner, z. B. Styrol, oder sogar miteinander Mischpolymerisate bilden. Ist das eine Monomere in großem Überschuß vorhanden, so wird das andere gemäß dem Molverhältnis 1:1 aufgebraucht und der Rest des überschüssigen Partners bleibt entweder zurück oder polymerisiert für sich allein als Homopolymeres. Das im ganzen entstehende Produkt ist dann natürlich im Durchschnitt sehr uneinheitlich. Polare Effekte dieser Art können auch bereits vor der Polymerisation in der Monomerenmischung zu vorübergehenden Anlagerungsverbindungen der beiden Monomeren führen¹⁰⁾, die zur Folge haben, daß sich nicht einzelne Monomere selbst, sondern immer AB-Paare an die wachsende Kette anlagern, was naturgemäß eine regelmäßige Abwechslung bewirkt. Walling, Briggs, Wolfstirn und Mayo¹¹⁾ haben auch darauf hingewiesen, daß im Falle überwiegender Polarität eine interessante Beziehung zwischen den Parametern r_1 oder r_2 und dem Hammettschen σ -Wert besteht, der im wesentlichen den Einfluß der Polarität eines im Benzol-Ring bereits vorhandenen Substituenten auf die Geschwindigkeit des Eintritts eines weiteren Substituenten zum Ausdruck

bringt¹²⁾. Sie fanden, daß der Logarithmus der r_1 -Werte, welche die Mischpolymerisation von Styrol mit 13 substituierten Styrolen kennzeichnen, dem Logarithmus des σ -Wertes proportional ist, der den Eintritt eines neuen Substituenten in dieselben 13 substituierten Styrole regelt. Die Beziehung stimmt um so besser, je mehr die Polarität die beiden miteinander verglichenen Vorgänge beherrscht.

Im allgemeinen ist sowohl der Einfluß von „Q“ als auch der von „e“ maßgebend. Ihr Zusammenwirken zeigen die Gleichungen (2a) und (2b), mit deren Hilfe eine große Zahl von Mischpolymerisationsreaktionen mit recht erträglicher Übereinstimmung auf ein verhältnismäßig sehr einfaches Schema zurückgeführt werden können.

Die sterische Hinderung, welche bei Anwesenheit eines großen Substituenten der Annäherung des nächsten Monomeren an das Radikal am Kettenende entgegensteht, ist allerdings bei der Ableitung der Gleichungen (2) mit Absicht unberücksichtigt geblieben. Solange sich an der Doppelbindung nur ein Substituent oder zwei Substituenten in α -Stellung befinden, wie im Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, bleibt eine Methylen-Gruppe frei, die offenbar selbst bei der Anwesenheit eines mittelgroßen Substituenten keiner erheblichen sterischen Hinderung unterliegt:



so daß Wachstumsschritte dieser Art verhältnismäßig rasch erfolgen. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß in allen bisher eingehend untersuchten Fällen die 1,2-1,2-Addition der aufeinander folgenden Monomeren und nicht die 1,1-2,2-Addition gefunden worden ist, da letztere sicherlich einer erheblich stärkeren sterischen Hinderung ausgesetzt ist als erstere. In der Tat stößt die Anwendung der „Q“-„e“-Theorie auf 1,2-disubstituierte Äthylen-Derivate manchmal auf die erwarteten Schwierigkeiten. Berechnet man zum Beispiel „Q“ und „e“ für Fumarsäure-diäthylester aus den Mischpolymerisationsdiagrammen mit drei anderen Monomeren, so erhält man aus der Mischpolymerisation mit Styrol $Q = 0,77$, $e = +1,2$, aus der Mischpolymerisation mit Vinylidenchlorid $Q = 0,028$, $e = +1,4$,

aus der Mischpolymerisation mit Vinylchlorid $Q = 0,28$, $e = +1,9$.

Dies zeigt deutlich, daß hier ein neuer, von der Theorie in ihrer jetzigen Form noch nicht berücksichtigter Einfluß vorliegt. Daß dies im wesentlichen ein sterischer Effekt ist, läßt sich aus Versuchen von Alfrey und Greenberg¹³⁾ sowie von Doak¹⁴⁾ schließen, welche die Mischpolymerisation von Vinylacetat und Styrol mit Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, cis 1,2-Dichloräthylen, trans 1,2-Dichloräthylen, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen untersuchten. Sie fanden, daß Vinylidenchlorid extra 10 mal so reaktiv ist als Vinylchlorid, die beiden 1,2-Dichloride sind viel reaktions-träger; die trans-Verbindung etwa 5 mal, die cis-Verbindung sogar 50 mal weniger reaktionsfähig als Vinylchlorid. Trichloräthylen ist fast genau so reaktionsfreudig wie Vinylchlorid und Tetrachloräthylen etwa 40 mal weniger. Ähnliche Daten liegen auch für andere Monomerenreihen vor, wie die Methyl-, Äthyl- und Butylester der Akrylsäure und Methakrylsäure und die Ameisensäure-, Essigsäure- und Äthylhexansäureester des Vinylalkohols. Eine systematische Einordnung dieser Fälle sterischer Hinderung in der Theorie steht jedoch noch aus.

Die Geschwindigkeit von Mischpolymerisationsreaktionen

Es wurde bereits erwähnt, daß die Geschwindigkeit von Mischpolymerisationen gelegentlich von jener der Polymerisation der beiden reinen Komponenten erheblich abweicht. Hier sollen noch einige zahlenmäßige Angaben hinzugefügt werden. Für die bisher angestrebte Betrachtung der chemischen Zusammensetzung eines Mischpolymerisates genügt es, die verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten zu berücksichtigen. Will man jedoch

⁹⁾ Vgl. L. P. Hammett: „Physical Organic Chemistry“; McGraw Hill Co. New York 1940; Kapitel V.

¹⁰⁾ Vgl. P. D. Bartlett u. K. Nozaki; J. Amer. Chem. Soc. 68, 1495 [1946].

¹¹⁾ Ebenda 70, 1537 [1948].

¹²⁾ J. Polymer Sci. 3, 297 [1948].

¹³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 1525 [1948].

über die Polymerisationsgeschwindigkeiten und mittleren Molekulargewichte etwas aussagen, so muß man auch die Geschwindigkeiten der verschiedenen Start- und Abbruchreaktionen mit ins Auge fassen. Nennen wir J die Geschwindigkeit, mit der in unserem System freie Radikale durch den Zerfall irgendeines geeigneten Katalysators erzeugt werden, und nehmen wir wieder für alle existierenden Radikale die *Bodensteinsche* Bedingung als gültig an, so kann man nach *Melville*, *Noble* und *Watson*¹⁵⁾ im stationären Zustande schreiben:

$$J - k_{A11} M_1^2 + k_{A12} M_1 M_2 + k_{A22} M_2^2 \quad (5)$$

wo M_1 und M_2 die beiden Radikalkonzentrationen und k_{A11} , k_{A12} und k_{A22} die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die drei möglichen Abbruchreaktionen sind. Die Geschwindigkeit, mit der beide Monomere aus gegebener Mischung verbraucht werden, stellt die gesuchte Gesamtgeschwindigkeit der Mischpolymerisation dar; sie ist gegeben durch

$$- \frac{d(M_1 + M_2)}{dt} = \frac{(r_1 M_1^2 + 2 M_1 M_2 + r_2 M_2^2) J^{1/2}}{(r_1^2 \delta_1^2 M_1^2 + 2 \Phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 M_1 M_2 + r_2^2 \delta_2^2 M_2^2)^{1/2}} \quad (6)$$

Als Abkürzungen wurden hier gebraucht:

$r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, welche die vier möglichen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten enthalten und

$$\delta_1^2 = k_{A11}/k_{11}^2, \quad \delta_2^2 = k_{A22}/k_{22}^2, \quad \Phi = k_{A12}/(k_{A11} k_{A22})^{1/2}$$

welche die drei möglichen Abbruchkonstanten enthalten. Durch Messung der absoluten Geschwindigkeiten der beiden getrennten Polymerisationen können k_{11} , k_{22} , k_{A11} und k_{A22} gefunden werden. Sie sind in einer Reihe von Arbeiten in der letzten Zeit für einige wichtige Monomere tatsächlich bestimmt worden. Tabelle 3 enthält für vier Monomere die Absolutwerte der Wachstumsgeschwindigkeiten bei 60° C, während Tabelle 4 die entsprechenden Abbruchgeschwindigkeiten wiedergibt¹⁶⁾. Durch che-

Monomer	Wachstumsgeschw. konst.	Aktivierungsenergie in Cal.	Polymerisationswärme in Cal.
Styrol	$2,2 \times 10^7$	7,8	17,5
Methylmethacrylat ..	$5,1 \times 10^6$	6,3	13,0
Methylacrylat	$1,0 \times 10^6$	7,1	18,7
Vinylacetat	$2,4 \times 10^6$	7,3	21,3
CCl_3^+	$1,2 \times 10^6$	7,7	—

Tabelle 3

Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten einiger wichtiger Monomere bei 60°C

¹⁵⁾ J. Polymer Sci., 2, 229 [1947]; 4, 629 [1949].

¹⁶⁾ Vgl. M. S. Matheson u. E. J. Hart, Vortrag auf dem ACS-Meeting in Chicago; September 1950.

Monomer	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad	Abbruchgeschw. konstante	Aktivierungsenergie
Styrol	4000	$2,6 \times 10^9$	2,4
Methylmethacrylat ..	6500	$1,4 \times 10^9$	2,8
Methylacrylat	10000	$3,0 \times 10^{10}$	5,0
Vinylacetat	2000	$4,2 \times 10^{11}$	5,2
CCl_3^+	—	$8,8 \times 10^{11}$	5,7

Tabelle 4

Abbruchgeschwindigkeitskonstanten bei 60° C

mische Analyse des Mischpolymerisates kann man k_{12} und k_{21} bestimmen, so daß nur noch k_{A12} als Unbekannte übrigbleibt. Diese Größe gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit zwei ungleiche Radikale M_1 und M_2 an den Enden zweier wachsenden Ketten miteinander reagieren, und bringt die Abwechslungstendenz der Abbruchreaktion zum Ausdruck. Wenn Φ gleich Eins ist, dann besteht keine besondere Bevorzugung einer solchen gegenseitigen Abbruchreaktion, ist es größer als Eins, dann ist gegenseitiger Abbruch bevorzugt, ist es kleiner als Eins, dann ist er gegenüber dem normalen Abbruch benachteiligt. Durch Messung der absoluten Geschwindigkeit einer Mischpolymerisation bei einer gegebenen Konzentration der Monomeren kann man diese letzte Unbekannte bestimmen und ein abgerundetes Bild des gesamten Verlaufs einer Mischpolymerisation erhalten. *Walting*¹⁷⁾ und *Melville*¹⁸⁾ haben folgende Ergebnisse erhalten: für Styrol-Methakrylsäuremethylester wurde Φ zwischen 15 und 30 gefunden, für Styrol-p-Methoxystyrol war es nahe an Eins und für Methakrylsäuremethylester-p-Methoxystyrol betrug es etwa 20. Die Bevorzugung der gegenseitigen Abbruchreaktion dürfte auf dieselben Gründe zurückzuführen sein, wie die Tendenz zur Abwechslung in den verschiedenen Wachstumsprozessen, nämlich in erster Linie auf die durch den „e“-Wert der Radikale bedingte Polarität. Es eröffnet sich also hier die Möglichkeit, die *Alfrey-Pricesche* Theorie auch auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und nicht nur auf die chemische Zusammensetzung von Mischpolymerisaten anzuwenden. Im Augenblick liegen noch zu wenig Daten vor, um eine wirkliche Prüfung der Theorie zu ermöglichen; die drei bisher bekannten Fälle entsprechen der Erwartung.

Eingeg. am 13. April 1951

[A 357]

¹⁷⁾ J. Amer. Chem. Soc. 7J, 1930 [1949].

¹⁸⁾ J. Polymer Sci., im Druck.

Reinerzeugnisse aus Steinkohlenteer

Von Dr. K. F. LANG, Rütgerswerke A.-G., Frankfurt a. M.*)

In einer Übersicht über die Bestandteile des Steinkohlenteers und die Hilfsmittel zu ihrer Trennung werden die heute üblichen Verfahren zur Reingewinnung von Phenolen, Basen, Naphthalin und insbes. die Untersuchung der Chrysen-Fraktion beschrieben. Neu gefunden wurde das 1,2-Benzpicen, für das der Name Fulminen vorgeschlagen wird.

Nach der Einführung des Leuchtgases, das 1826 in Berlin und Hannover und 1828 in Dresden zuerst verwandt wurde, standen in Deutschland steigende Mengen Rohteer zur Verfügung. Die Teererzeugung stieg be-

sonders, als um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die wachsende Eisen-Erzeugung eine vermehrte Kokserzeugung auslöste, weil nicht mehr genügend Holzkohle zu beschaffen war.

Der Teer war als lästiges Nebenerzeugnis zunächst eine Quelle un-aufhörlicher Unannehmlichkeiten, erst die Imprägnierung von Eisenbahnschwellen mit Teeröl, die Herstellung von Teerdachpappen und die Anwendung des Peches zur Kohlebrikettierung erschlossen nutzbringende Verwendungsmöglichkeiten. Damit wurde die Aufarbeitung des Teeres wirtschaftlich lohnend. 1860 wurde die erste größere Teerdestillation des Kontinents in Erkner bei Berlin errichtet. In diesem Betrieb wurde alsbald auch die Gewinnung der im Teer vorhandenen wichtigen chemischen Grundstoffe, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen und Phenol, aufgenommen und mit der wissenschaftlichen Erforschung des Teeres begonnen.

Zusammensetzung des Steinkohlenteeres

Die Entwicklung der organisch-chemischen Industrie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts führte zu der Gewinnung wichtiger Rohstoffe aus Steinkohlenteer in technischem Maßstab. Mit der Bereitstellung von Ausgangsmaterialien in ausreichenden Mengen und gewünschter Reinheit hat die Teerindustrie einen erheblichen Beitrag zu dem Ausbau der chemischen Industrie geleistet.

	Gaswerksteer	Kokereiteer	Summe
1850	5		5
1860	12		12
1870	30		30
1880	70		70
1883	80	1	81
1890	95	23	118
1900	180	163	343
1910	350	823	1.173
1920	260	831	1.091
1930	321	1.209	1.530
1940	371	1.858	2.229
1942	405	1.967	2.372
1945	Westdeutschland		200
1949	„		1.000

Tabelle 1

Deutsche Steinkohlenteer-Erzeugung (in 1000 t)

*) Vorgetr. auf d. Hauptversammlung der GDCh Frankfurt/M., am 13. 7. 1950.