

Formales und Reales bei Polymerisationsreaktionen

Von Prof. Dr. F. PATAT, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover*)

Nach einer formalen Beschreibung der Polymerisation als einer der Chlorknallgaskette verwandten Kettenreaktion wird dargelegt, welche quantitativen Kenntnisse wir über den Ablauf von Polymerisationsreaktionen besitzen (Startreaktion, Abbruchreaktion, Wachstumsreaktion, Übertragungsreaktion). Als Beispiele werden die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids, die in allen Einzelheiten der von Vinyl-Verbindungen und Dienen analog gefunden wurde, und die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol, die als Ionenpolymerisation über Ätheralkoholate verläuft, beschrieben.

Einleitung

Man übersieht in der Regel bei der Fülle neuer Kunststoffe und ihren zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten, daß unser Wissen über Polymerisation und Kondensation erst in den letzten Jahren vom Stadium reiner Empirie und einer im wesentlichen formalen Beschreibung in das Stadium physikalischer Realisation getreten ist. Daß wir noch weit davon entfernt sind, bei gegebenen Monomeren sämtliche Qualitäten seiner Polymerisate und Mischpolymerisate in zielsicheren Versuchen darzustellen, soll an einem Teilgebiet, und zwar am Ablauf von Polymerisationsreaktionen und hier auch nur an einigen Fragestellungen beleuchtet werden.

Diese Auswahl ist willkürlich und in erster Linie durch die Beiträge bestimmt, die ich im Laufe der letzten Jahre mit einer Reihe von Mitarbeitern leisten konnte und hier zur Diskussion vorlegen möchte. Die heutige Situation ließe sich genau so gut und mit analogem Ergebnis an anderen Fragestellungen verfolgen. Beispielsweise an den Unterschieden der verschiedenen Polymerisationsarten (Substanz-Lösung-Emulsion) oder an der Analyse von Polymerisaten oder an neuen Zielen auf der Anwendungsseite.

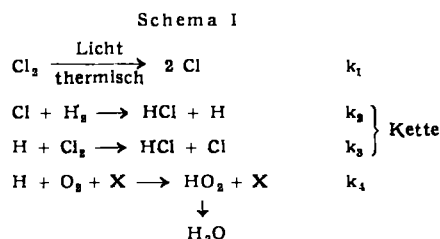
Formales

Man hat früh die Polymerisation als Kettenreaktion erkannt und sie entsprechend den klassischen Kettenreaktionen, etwa der Chlorknallgaskette, behandelt. Diese formale Beschreibung hatte eine Reihe von einschränkenden Voraussetzungen und ergab eine solche Reichhaltigkeit von Möglichkeiten, daß zunächst nicht mehr als ein Rahmen gewonnen war.

Wir wollen uns diese Situation kurz in Erinnerung rufen und dazu die Chlorknallgaskette dem allgemeinen Schema für Polymerisationsreaktionen gegenüberstellen.

Im Schema I ist die Chlorknallgasreaktion skizziert, die bereits 1913 von Bodenstein und Dux quantitativ untersucht wurde, wobei experimentell die Salzsäurebildung proportional dem Quadrat der Chlor-Konzentration gefunden wurde. Diese Abhängigkeit wurde später durch den

Kettenverlauf der Reaktion erklärt. An die Bildung von Chlor-Atomen, beispielsweise durch photochemische Spaltung, reißen sich 2 Reaktionscyclen, die die auftretenden Radikale oder Kettenträger (Chlor-, Wasserstoff-Atome)



$$\begin{aligned} \text{Umsatz} &= \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}] + k_3 [\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] - 2 k_3 [\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] \\ \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= 2 k_1 [\text{Cl}_2] - k_2 [\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] - 0 \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_2 [\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{H}] \cdot [\text{O}_2] = 0 \\ 2 k_1 [\text{Cl}_2] &= k_4 [\text{H}] \cdot [\text{O}_2], [\text{H}] = \frac{2 k_1 [\text{Cl}_2]}{k_4 \cdot [\text{O}_2]} \\ \frac{d[\text{HCl}]}{dt} &= \frac{4 k_1 k_3 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{k_4 [\text{O}_2]} = k \frac{[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]} \end{aligned}$$

immer wieder zurückbilden. Ein Chlor-Atom bzw. ein Lichtquant würde danach genügen, um den gesamten Umsatz zu bewerkstelligen, wenn die Kettenträger nicht auch auf andere Weise verbraucht würden. Als wichtigste Verzehrreaktion bei nicht explosiblem Ablauf hat sich die Abreaktion der Wasserstoff-Atome mit Sauerstoff herausgestellt, der in Spuren nicht ausgeschlossen werden kann.

Die einfache mathematische Behandlung solcher Kettenreaktionen hat zwei Voraussetzungen: Es wird angenommen,

1) daß die Reaktion bald nach Einsetzen mit stationärer Radikalkonzentration abläuft, d. h. in einem nicht zu großen Umsatzbereich in der Zeiteinheit gleich viele Radikale oder Kettenträger gebildet werden und verschwinden und

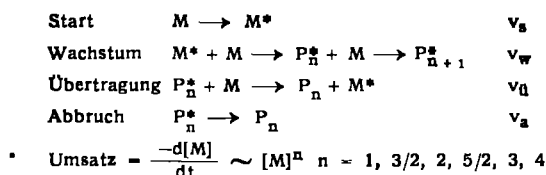
2) daß die Länge der Ketten hinreichend groß ist. Dann ist der Umsatz pro Zeiteinheit (= Geschwindigkeit) praktisch nur von der Kette abhängig und die Startreaktionen daneben zu vernachlässigen.

*) Nach einem Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Hannover am 3. 7. 1952 und dem Ortsverband Ruhr in Essen am 11. 7. 1952.

Mit diesen Annahmen ergibt sich der Umsatz der Knallgasreaktion gemäß der letzten Zeile von Schema I proportional dem Quadrat der Chlor-Konzentration und umgekehrt proportional der Sauerstoff-Konzentration in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Durch zahlreiche Variationen konnten *Bodenstein* und seine Schule noch zeigen, daß das aufgeschriebene Schema nicht nur eine formale „Als-ob“-Beschreibung gestattet, sondern volle physikalische Realität besitzt.

Treten wir mit diesem Wissen und diesen Einschränkungen an die Polymerisationsreaktionen heran, so können wir zunächst formal ein Reaktionsschema aufschreiben, wie es in Schema II geschehen ist. Es soll für eine beliebige Vinyl-Verbindung gelten¹⁾.

Schema II
(M = Monomeres, P_n = Polymeres)

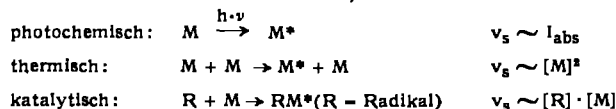


An eine Start- oder Keimbildungsreaktion, in der ein aktives Monomeres M* als Kettenträger gebildet wird, schließt sich die Wachstumsreaktion, die sich insofern von den niedrig molekularen Kettenreaktionen unterscheidet, als der Kettenträger stetig wächst. Wenn wir also das Kettenwachstum so einfach wie in diesem Schema auffassen und damit die gleiche Geschwindigkeit für alle Wachstumsschritte annehmen, setzen wir voraus, daß sich die Reaktionsfähigkeit der Kettenträger praktisch nicht ändert, gleich ob diese kurz oder lang sind. Beliebige lang aber wachsen die Ketten nicht, wie die Erfahrung lehrt, und so wird die wachsende Kette einmal abgebrochen, wie es in der Abbruchreaktion schematisch angedeutet ist. ige

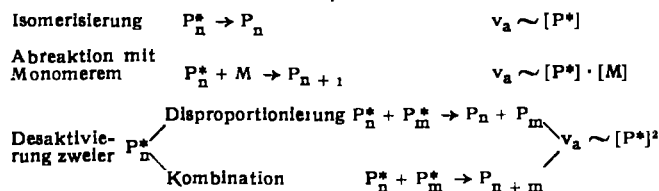
Wodurch ist nun dieses Schema um vieles komplizierter als das für normale Kettenreaktionen? Die für den Umsatz/Zeit maßgebende Wachstumsreaktion ist unter der bereits getroffenen Voraussetzung, daß die Wachstumsschritte im Mittel gleich schnell erfolgen, eindeutig. Eine aktive, wachstumsfähige Polymermolekel addiert bimolekular laufend ein neues Monomeres. Anders die Start- und Abbruchreaktion. Hier existieren viele Varianten.

Für die Startreaktion sind die wichtigsten folgende:

Schema III, Start



Schema IV, Abbruch



Der Start ist nach Schema III durch Licht möglich. Normalerweise arbeitet man aber thermisch oder mit Hilfe von Katalysatoren, was im einfachsten Fall weitere zwei Startmöglichkeiten ergibt. Die Geschwindigkeit der Start-

reaktion ist in jedem dieser Fälle verschieden abhängig von der Monomeren-Konzentration und es ist verständlich, daß damit auch für die experimentell allein bestimmbare Bruttogeschwindigkeit verschiedene Abhängigkeiten von den Konzentrationsverhältnissen der reagierenden Stoffe folgen.

Was für den Start gilt, gilt auch für den Abbruch, der im einfachsten Fall, den das Schema IV wiedergibt, auf vierfache Art und Weise geschehen kann, woraus sich auch wieder ein weiterer dreifacher Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation ergibt.

In Summa ergeben die skizzierten Möglichkeiten für Start und Abbruch eine sechsfältige Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Monomeren-Konzentration (letzte Zeile von Schema II).

Nun wäre diese Vielfalt keine prinzipielle Schwierigkeit, wenn alle möglichen Kombinationen zu verschiedenen Bruttogeschwindigkeiten führten. Tatsächlich ergeben aber manche Kombinationen die gleiche Bruttogeschwindigkeit, so daß mit dem wichtigsten Kriterium der kinetischen Analyse, mit der Bestimmung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer keine eindeutige Aussage über den Reaktionsablauf zu gewinnen ist. Dazu kommt, daß für sehr viele Polymerisationen keine inerten Lösungsmittel gefunden werden können, so daß bei Variation der Konzentration des Monomeren der Lösungsmiteleinfluß zusätzlich berücksichtigt werden muß.

Dieser Einfluß der Lösungsmittel hängt, wie wir weiter unten sehen werden, mit einer weiteren komplizierenden Reaktionsmöglichkeit zusammen, die typisch für Polymerisationsreaktionen ist, mit der sog. Übertragungsreaktion (*transfer reaction*), s. Schema II. Häufig verläuft nämlich die Reaktion von wachsenden Polymeren mit Monomeren (aber auch anderen Molekeln (s. w. u.)) so, daß das Polymere desaktiviert, das Monomere aber aktiviert wird. Kinetisch bricht die Kette also nicht ab, nur das Wachstum der einzelnen Polymeren wird beendet. Die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation ändert sich dadurch nicht, da ja auch bei der Übertragungsreaktion Kettenträger gebildet werden, der Umsatz also weiterläuft. Geändert wird aber die Kettenlänge der Polymerisate, bestimmbar am mittleren Polymerisationsgrad.

Seine Größe verstehen wir mit einem Blick auf Schema II. Die Polymeren werden um so länger sein, je schneller sie wachsen und je seltener sie desaktiviert werden. Sie wachsen nach der Reaktion 2 von Schema II und können nach den Reaktionen 3 und 4 desaktiviert werden. Der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P} wird damit

$$\bar{P} = \frac{v_w}{v_a + v_{\bar{u}}}$$

Existierte die Übertragungsreaktion nicht, so könnte aus der Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades die Molekularität der Abbruchreaktion eindeutig ermittelt werden, da die Wachstumsreaktion nur bimolekular sein kann. Tatsächlich gewinnen wir aber ein zusätzliches Bestimmungsglied für den Polymerisationsverlauf nur dann, wenn eine der Größen v_a oder $v_{\bar{u}}$ überwiegt.

Wir haben uns bis jetzt auf Fragen beschränkt, die wir durch eine einfache kinetische Analyse zu beantworten hoffen. Was den Chemiker aber für seine systematische Arbeit interessieren muß, ist mehr. Er will über den physikalischen und chemischen Charakter aller einzelnen Reaktionsschritte Bescheid wissen; darüber, worin die Aktivierung des Monomeren, worin die Katalyse besteht, darüber, wie der Aktivierungszustand des wachsenden

¹⁾ Eine eingehende Darstellung der hier nur skizzierten Zusammenhänge und Hinweise auf die Originalliteratur gibt L. Kùchler in: „Polymerisationskinetik“ (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951).

Polymerisates aussieht, auf welche Art das Lösungsmittel eingreift, und vieles andere mehr. Zu jeder formalen Gleichung unseres Schemas II gesellen sich damit weitere Fragen, und es ist bei der Fülle dieser Probleme nicht verwunderlich, daß wir der empirischen Entwicklung noch mit unserem Verstehen nachhinken. Wenn wir heute bereits in wesentlichen Punkten Quantitatives wissen, so ist das dem Umstand zu verdanken, daß das Interesse an der Kunststoffchemie in den letzten Jahren diesem Spezialgebiet so zahlreiche Bearbeiter gewonnen hat, wie sie früher kaum einem Problem beschieden waren.

Reales

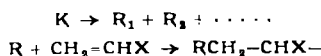
Wir wollen uns kurz vor Augen führen, was wir Quantitatives über den Ablauf der Polymerisationsreaktionen wissen, um anschließend daran an zwei speziellen kinetischen Analysen Einzelheiten der Methode und Zielsetzung zu erfahren.

a) Startreaktion

Durch Licht lassen sich die meisten Monomeren aktivieren. Technisch spielen diese Photopolymerisationen keine Rolle. Für viele Detailfragen grundsätzlicher Art waren sie aber wertvoll, da man bei der Anregung durch Licht unter den übersichtlichen Bedingungen der Gasphase arbeiten kann.

Die thermische Anregung der Polymerisation durch bloßes Erhitzen gelingt viel seltener, als man vermuten würde und auch vermutet hat. Von ca. 25 untersuchten Vinyl-Verbindungen ist allein für Styrol die thermische Polymerisation sichergestellt. Die Anregung tritt hier durch bimolekulare Reaktion zweier Monomere ein, höchstwahrscheinlich zu einem Biradikal. Ein zweiter Fall rein thermischer Anregung wird für Methacrylsäure-methylester angenommen. Das Haupthindernis einer eindeutigen Entscheidung ist der Sauerstoff, der bereits in Spuren katalytisch wirkt und mit vielen Monomeren zu peroxydischen Addukten reagiert, deren Abtrennung erhebliche Schwierigkeiten verursachen kann. So haben sich viele, früher als thermisch angesehen Polymerisationen (z. B. Vinylchlorid, Vinylacetat, Chloropren), als katalysiert herausgestellt.

Somit bleibt also für die Anregung in praktisch allen Fällen die Katalyse. Aus einer Fülle von Versuchen hat sich ergeben, daß die katalytische Aktivierung in der Regel in folgenden Schritten abläuft: Der zugesetzte Katalysator, beispielsweise ein Peroxyd oder Persulfat, zerfällt zunächst in radikalartige Bruchstücke. Diese Radikale reagieren in bimolekularer Reaktion mit dem Monomeren und bilden ein aktiviertes Addukt mit dem Monomeren, ein neues Radikal also, das den Keim für das Kettenwachstum darstellt.



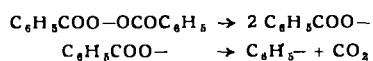
Die wichtigsten Argumente für diese von vornherein nicht naheliegende Startkatalyse sind:

1) die Polymerisation wird durch Substanzen, die unter den Versuchsbedingungen freie Radikale liefern, wie Tetraphenyl-bernsteinsäuredinitril, Hexaphenyläthan, Triphenylmethylazobenzol u. a. m. genau gleich katalysiert;

2) diese Radikale sowie die Radikalbruchstücke der verwendeten Katalysatoren können in den hochpolymeren Endprodukten eingebaut nachgewiesen werden.

Daß durch diese Erkenntnisse leider auch nicht mehr als Richtlinien gewonnen sind, soll die Betrachtung der Katalyse durch Benzoylperoxyd, einen sehr häufig verwendeten Polymerisationsbeschleuniger, zeigen.

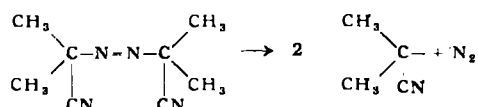
Benzoylperoxyd zerfällt zwischen 70 und 100 °C, teils monomolekular



teils über Ketten, die von den Radikalen des monomolekularen Zerfalls induziert werden. Wird in Lösungsmitteln gearbeitet, so werden auch diese in die Reaktion einbezogen und liefern ihrerseits Radikale, etwa nach



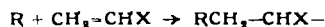
(So findet man beispielsweise beim Arbeiten in Diäthyläther Benzoesäure und Äthoxy-äthylbenzoat). Alle diese Radikale können mit dem Monomeren einen wachstumsfähigen Keim bilden, und so ist es verständlich, daß häufig kein quantitativer Zusammenhang zwischen Zerfall der peroxydischen Katalysatoren und ihrer Aktivierung von Monomeren besteht. Übersichtlich liegen die Verhältnisse bei Arbeiten mit Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutylnitril, die in fast 100proz. Ausbeute Polymerisationskeime bilden.



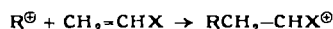
Eine weitere Komplikation dieser Katalysen besteht darin, daß primär gebildete Radikale auch in die Polymerisation eingreifen, d. h. die Ketten abbrechen können. Je stabiler sie sind, um so weniger reagieren sie mit dem Monomeren, um so häufiger wirken sie kettenbrechend. Als gewisses Extrem kann hier der Sauerstoff genannt werden, durch den, obwohl er, wie bereits erwähnt, katalytisch wirkt, verschiedene Polymerisationen, beispielsweise die von Chloropren, zum Stillstand gebracht werden können.

Gerade vom Sauerstoff ausgehend, wurde aber eine neue Aktivierungsart entdeckt, die praktisch von Wichtigkeit ist, weil sie gestattet, die Radikalbildung in den richtigen Takt mit der Aktivierung des Monomeren zu bringen, worauf es im Hinblick auf die zahlreichen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Radikale in erster Linie ankommt. Diese Aktivierungsart ist die sogenannte Redox-Katalyse. Sie besteht darin, daß durch Kombination eines Oxydationsmittels mit einem Reduktionsmittel der Zerfall des Ersteren gesteuert wird. Diese Redox-Systeme können ferner noch durch Metallsalze variiert werden, so daß damit das Werkzeug für die „Kunst“ der richtigen Aktivierung gegeben ist.

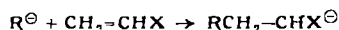
Neben der Aktivierung durch Radikale sind Aktivierungsmechanismen bekannt geworden, bei denen in der Startreaktion ein mehr oder weniger stabiles Ion gebildet wird. Formulieren wir die Aktivierung der Monomeren für die Radikal-Polymerisation wie oben:



So lautet die Formulierung für die Ionen-Polymerisation:



wenn es sich um Carbenium-Ionen handelt, und



wenn es sich um Carbeniat-Ionen handelt.

Beide Polymerisationsarten sind noch wenig aufgeklärt. Eine eindeutige Ionen-Polymerisation werden wir im einzelnen besprechen.

b) Die Abbruchreaktion

Den Kettenabbruch hat man, abgesehen von den Allyl-Verbindungen, durchwegs als gegenseitige Desaktivierung zweier Keime gefunden. Ob bei dieser Desaktivierung die beiden Polymerradikale disproportionieren oder kombinieren, ist noch in keinem Fall eindeutig entschieden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit gestattet, da sie für beide Fälle gleich ist, keinen Entscheid, und stichhaltige Versuche über die Verteilungsfunktion der Polymeren fehlen noch.

c) Die Wachstumsreaktion

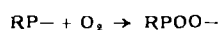
Die Wachstumsreaktion ist in kinetischer Hinsicht eindeutig, da sie wohl nur bimolekular ablaufen kann, wie das Schema II andeutet. Über die Art der Verknüpfung (Kopf-Kopf oder Kopf-Schwanz) wissen wir viele Details aus dem Studium der Mischpolymerisationen. Bei Vinylpolymerisaten ist die Kopf-Schwanz-Addition sowohl sterisch als auch energetisch so begünstigt, daß die Kopf-Kopf-Addition daneben zu vernachlässigen ist. (Bei Vinylacetat zu ca. 1% bestimmt.)

Bei Polydienen ist die 1-4-Addition gegenüber der 1-2-Addition begünstigt. Das Verhältnis von etwa 4:1 verschiebt sich wenig mit Sinken der Temperatur zu Gunsten der 1-4-Addition. Da Dienpolymere auch noch Doppelbindungen enthalten, hat man zwischen cis- und trans-Formen zu unterscheiden, wobei die trans-Form mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Die Ketten werden also regelmäßiger und gestreckter.

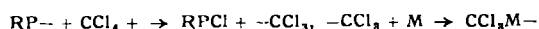
d) Die Übertragungsreaktion

Wesentlich komplizierter ist die Übertragungsreaktion (Schema II). Sie ist nicht nur für die Umaktivierung eines Polymerradikals zu einem Monomerradikal zu berücksichtigen, sondern überall dort, wo das aktive Polymere mit einer noch im Reaktionssystem vorhandenen Substanz reagieren kann. Da, wie wir sahen, praktisch alle Polymerisationen katalytisch gestartet werden und daneben Lösungsmittel sowie bei technischen Polymerisationen Regler und Stabilisatoren zugesetzt werden, müssen die Reaktionsmöglichkeiten aller dieser Stoffe mit dem Polymerradikal in Betracht gezogen werden.

Wir betrachten zunächst die Möglichkeiten, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit keine Veränderung zeigt. Je nachdem, ob die ganze Fremdmolekel angelagert wird, oder nur ein Bruchstück davon, sprechen wir von Mischpolymerisation oder indirekter Kettenübertragung. So wird Sauerstoff häufig mischpolymerisiert, z. B. mit Inden und Dimethylbutadien nach dem Schema



Hingegen werden Lösungsmittel in der Regel unter Desaktivierung des Polymerradikals gespalten, und das radikalartige Spaltstück aktiviert erst wieder Monomeres, z. B. Styrol in Tetrachlorkohlenstoff. Schema:



Sind aber die mit dem Fremdstoff entstehenden Radikale sehr stabil, so kann das weitere Wachstum, analog wie bei der Katalyse der Startreaktion erwähnt, gehemmt werden. Man nennt die Fremdstoffe dann Verzögerer oder bei völligem Wachstumsstillstand: Inhibitoren. Verzögerer sind z. B. aromatische Nitro-Verbindungen, Inhibitoren aromatische Amine und Chinone.

Die sog. Regler, wozu man in erster Linie Mercaptane und organische Disulfide verwendet, übertragen in gleicher Weise wie viele Lösungsmittel indirekt die Aktivierung. Sie beenden also das Wachstum der einzelnen Polymeren.

Sie ändern aber nicht die Geschwindigkeit der Reaktion, die über eine Kette weiterläuft. Daneben labilisieren sie die Peroxyde, so daß ihr Zusatz sogar eine Beschleunigung der Reaktion hervorrufen kann.

Schließlich können auch die bereits gebildeten Polymeren mit einem Polymerradikal abreagieren, eine Reaktionsart, die die Vernetzung bzw. Bildung von Seitenketten bei Vinylpolymeren verständlich macht.

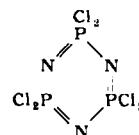
Spezialfälle

Mit diesem Überblick wollen wir an die Betrachtung von zwei Spezialfällen schreiten, an die Polymerisation von Phosphornitrilchlorid, die ich zusammen mit Herrn *Kolinsky*, und die Anlagerung des Äthylenoxyds an Phenol, die ich mit Frau *Cremer* und Herrn *Bobleter* bearbeitet habe.

1) Die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids

Der eben skizzierte Polymerisationsablauf aller organischen polymerisationsfähigen Stoffe hat eine gemeinsame Voraussetzung: Die Aktivierung der Äthylen-Bindung bzw. konjugierter Äthylen-Bindungen, also die Aktivierung ein und desselben Bindungstyps. Es schien uns daher von Interesse, an einem prinzipiell verschiedenen System, dem anorganischen Phosphornitrilchlorid, den Polymerisationsablauf im einzelnen und so weit als möglich quantitativ zu studieren.

Das Phosphornitrilchlorid, bereits 1832 von *Liebig* und *Wöhler* aus Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid hergestellt, existiert als Trimeres, Fp 114 °C, und als Tetrameres, Fp 123,5 °C. Das Trimere ist eben und analog dem Benzol durch Resonanz stabilisiert. Der Abstand P—N beträgt $1,65 \cdot 10^{-8}$ cm. Das Tetramere ist gefaltet.



Wird Phosphornitrilchlorid erhitzt, so polymerisiert es zu elastischen, gummiartigen Hochpolymeren, freilich nur dann, wenn — wie wir fanden — Sauerstoff zumindest in Spuren vorhanden ist.

Im Gegensatz zu den gründlichen röntgenographischen Untersuchungen von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern²⁾ über diese hochpolymeren, elastischen Polymerisationsprodukte lagen bisher über den Polymerisationsablauf selbst, bzw. die Bildung der Produkte, nur qualitative Aussagen vor. Danach wurde für den Ablauf der Polymerisation ganz allgemein die Bildung von Mono- und dimeren Phosphornitril-Radikalen als notwendig und bewiesen angesehen.

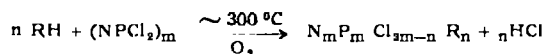
Wir haben Versuche in Reinsubstanz und in verschiedenen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 260 und 350 °C vorgenommen³⁾. Die Substanz- oder sog. Blockpolymerisation gibt für tri- und tetrameres Phosphornitrilchlorid die gleichen schlechtlöslichen Polymere, die, soweit sie gelöst werden können, einen niedrigen Polymerisationsgrad zwischen 3 und 7 aufweisen. Erwähnenswert ist nur, daß ohne Sauerstoff keine Polymerisation eintritt, mit steigender Menge Sauerstoff der Umsatz bis zu einem Optimum steigt, um unter Reinsauerstoff schließlich wieder etwas abzunehmen.

Polymerisiert man in Lösungsmitteln, die Wasserstoff enthalten, wie Benzol, Toluol, Hexan, so verfärben sich die Lösungen unter Abscheidung von harzförmigen Produkten und Entwicklung von Chlorwasserstoff. Was sich

²⁾ *Helv. Chim. Acta* 19, 930 [1936].

³⁾ Einzelheiten des Versuchs sowie der Ergebnisse siehe *Makromol. Chem.* 6, 292 [1951]. Dort auch Literaturhinweise.

löst, sind niedrigmolekulare Substitutionsprodukte von Phosphornitrilchlorid mit dem gewählten Lösungsmittel:



wobei m auch kleiner als 3 und n größer als 1 gefunden wird. In Worten ausgedrückt: Das Trimere spaltet bei dieser Reaktion in Mono- und Diradikale auf und die Lösungsmittelmolekel vermag auch mit mehr als einem Chlor-Atom pro Grundeinheit (NPCl_2) zu reagieren.

Auch diese Lösungsmittelpolymerisation wird durch Sauerstoff katalytisch beeinflusst, und unter Reinstickstoff ist weder eine Reaktion mit den Lösungsmitteln, noch eine

Wir entnehmen: Die Löslichkeit der Polymeren ist bei weitem nicht quantitativ, aber immerhin so groß, daß Rückschlüsse von den gelösten Anteilen auf den Reaktionsablauf vernünftig und erlaubt erscheinen.

Die Polymeren zeigen Molekulargewichte bis über 100000 oder mittlere Polymerisationsgrade von mehreren 100, eine Größenordnung also, wie wir sie normalerweise auch bei Vinyl-Polymeren gewohnt sind. Die genaue Auswertung der Daten zeigt für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit streng die 2. Ordnung und für die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsreaktionen eine Aktivierungswärme von $E' = 40 \pm 3 \text{ Kcal}$

also etwa doppelt so hoch wie bei Vinylpolymeren.

zeichnung	material	%	t C°	i. h	%	g	% v. Ums.	tionen I-V
A 1	(PNCI ₂) ₃	15	270	2	0,030	2	0,019	63,3
A 2				4	0,072	4,8	0,036	50,0
A 3				8	0,196	13,1	0,103	52,5
A 4				16	0,445	29,7	0,242	54,5
III 61200				36	0,848	56,5	0,440	49,6
B 1	(PNCI ₂) ₃	15	300	2	0,075	0,5	0,024	32,0
B 2				4	0,522	34,8	0,203	38,9
B 3				8	0,852	56,8	0,332	39,0
B 4				16	1,048	69,9	0,359	34,3
B 5				36	1,178	78,7	0,322	27,4
C 1	(PNCI ₂) ₃	15	330	2	1,050	70,0	0,385	36,7
C 2				4	1,186	79,0	0,312	29,0
C 3				8	1,330	88,7	0,278	20,9
C 4				16	1,387	92,4	0,255	18,4
C 5				32	—	—	—	—
D 1	(PNCI ₂) ₃	30	300	2	0,744	24,8	0,267	36,0
D 2				4	1,412	47,1	0,458	32,5
D 3				8	1,886	62,9	0,555	29,4
D 4				16	2,373	79,1	0,687	29,0
D 5				26	2,700	90,0	0,823	30,5
E 1	(PNCI ₂) ₃	5	300	2	0,011	2,2	—	—
E 2				4	0,030	6,0	—	—
E 3				8	0,092	18,4	—	—
E 4				16	0,227	45,4	—	—
E 5				32	0,324	64,8	—	—
F 1	(PNCI ₂) ₄	10	300	2	0,141	14,1	0,039	27,7
F 2				4	0,264	26,4	0,091	34,5
F 3				8	0,402	40,2	0,142	35,3
F 4				16	0,561	56,1	0,152	27,6
F 5				36	0,720	72,0	0,135	18,7

Tabelle 1
Lösungsmittel-Polymerisation in CCl₄

Polymerisation zu beobachten. Das bedeutet, daß auch für diese Substitutionsreaktion des Chlors durch Aryl das Trimere oder Tetramere durch Sauerstoff radikalartig aktiviert werden muß⁴⁾.

Von den halogenierten Kohlenwasserstoffen, die wir neben anorganischen Stoffen als Wasserstoff-freie Lösungsmittel untersuchten, erwies sich Tetrachlorkohlenstoff im Hinblick auf die Löslichkeit des polymeren Phosphornitrilchlorids mit als das günstigste. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse damit.

⁴⁾ Im Gegensatz dazu scheinen Substitutionsreaktionen mit Amiden und Phenolen, wie sie in der Literatur bekannt und kürzlich für die verschiedensten Polymeren des Phosphornitrilchlorids von C. J. Brown (J. Polym. Sci. 5, 465 [1950]) beschrieben wurden, nicht Sauerstoff zu benötigen, obwohl dies in der angeführten Arbeit nicht explizite ausgedrückt ist.

Entscheidend für die Klärung der einzelnen Reaktionsschritte (Start, Wachstum, Abbruch) ist die Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufes von der Sauerstoff-Menge, die Tabelle 2 zeigt.

Produkt	N ₂ -O ₂ -Gemisch (% O ₂)	≈ Mol % O ₂	Umsatz (%)	M̄ (Fraktion II)
	N ₂ (< 10 ⁻⁴ O ₂)	N ₂ 10 ⁻⁸		
	0,1 1,0			
	21 (Luft)	10 ⁻⁴	40,0	130.000
	100,0	5 · 10 ⁻⁴	34,2	51.800

Wir sehen, daß der Umsatz pro Zeit, also die Geschwindigkeit nach einem Maximum schwach absinkt, in gleicher Weise wie bei den Blockpolymerisationen, die Molekulargewichte von kleinsten Sauerstoff-Mengen an in einem breiten Bereich konstant gefunden werden, aber in Reinsauerstoff nur mehr die Hälfte betragen.

Damit haben wir alle Unterlagen, um die Einzelschritte der Polymerisation zu entscheiden. Die Startreaktion besteht darin, daß der Sauerstoff den 3-er oder 4-er-Ring aufbricht, wahrscheinlich unter seiner Addition an den Stickstoff. Dieses Sauerstoff-haltige Radikal addiert ein weiteres Tri- oder Tetrameres in bimolekularer Reaktion unter Öffnen des Ringes.

Der Abbruch muß, da die Bruttogeschwindigkeit zweiter Ordnung gefunden wird, in Bezug auf Phosphornitrilchlorid die gleiche, also erste Ordnung haben wie der Start, d. h. der Abbruch erfolgt entweder in monomolekularer Reaktion durch Spontancyclisierung eines Polymerradikals oder in bimolekularer Reaktion durch Sauerstoff genau wie der Start. Die konstante Bruttogeschwindigkeit von 1% Sauerstoff ab entscheidet gegen die erste Möglichkeit. Der Sauerstoff wirkt also sowohl kettenaktivierend als auch kettenbrechend.

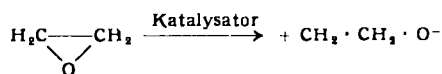
Die gefundene Abhängigkeit des Polymerisationsgrades bzw. Molekulargewichtes der polymeren Produkte von der Konzentration des Phosphornitrilchlorids und des Sauerstoffs zeigt weiter, daß neben dem Kettenwachstum auch eine Kettenübertragung stattfindet. Die genaue Rechnung ergibt eine kinetische Kettenlänge P_K bis zum Tausendfachen des gefundenen Polymerisationsgrades P_M . (Bei 0,1% O_2 wurde P_M zu 150, P_K zu 150.000 gefunden.)

Ein Unterschied in der Ringstabilität zwischen Trimeren und Tetrameren läßt sich auch andeutungsweise nicht erkennen. Beide Ringe reagieren nicht nur mit Sauerstoff gleich rasch ab, auch die viel empfindlichere Kettenreaktion läuft identisch ab, so daß kaum Analogien zwischen diesen beiden Ringstrukturen und den Stabilitätsverhältnissen der aromatischen Reihe (Benzol: Cyclooctatetraen) bestehen. Die Gleichheit im Polymerisationsverhalten schließt auch den Ablauf über Mono- oder Diradikale aus, der bei höherer Temperatur (600 °C) als erwiesen anzusehen ist.

Zusammenfassend stellen wir fest: Der kinetische Ablauf der Polymerisation des Phosphornitrilchlorids wurde in allen Einzelheiten den Vinyl-Verbindungen und Dienen analog gefunden, obwohl die polymerisationsfähigen Stoffe grundsätzlich, dem stofflichen Aufbau und den Energieverhältnissen nach, verschieden sind.

2) Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol

Das zweite Beispiel, die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol, betrifft ein Reaktionsgeschehen, das zwischen einer Kondensation und Polymerisation zu pendeln scheint. Sie wurde aus diesem Grunde Gegenstand unserer kinetischen Analyse. Reines Äthylenoxyd polymerisiert schon unter 100 °C mit alkalischen und sauren Katalysatoren zu Hochpolymeren, wobei der radikalartige Kettenträger durch die leicht erreichbare Polarisierung des Äthylenoxyds gebildet wird.

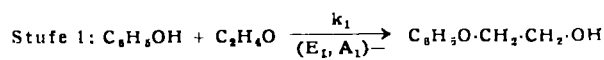


Wird hingegen Äthylenoxyd unter Zusatz von Natriumphenolat als Katalysator an Phenol angelagert, so bildet sich zunächst quantitativ Monoglykol-phenyläther.

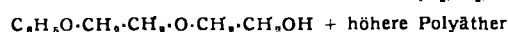
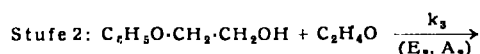
Dagegen kann die nächste Stufe des Diglykol-phenyläthers bei weiterer Einwirkung von Äthylenoxyd nicht mehr rein, d. h. ohne gleichzeitige Bildung auch höherer Polyäther erhalten werden.

Arbeitet man mit einem Überschuß an Äthylenoxyd (2 bis 3 Mol Äthylenoxyd pro Mol Phenol), so vereinfacht sich die kinetische Analyse, da dann der Umsatz nur abhängig, und zwar einfach proportional der Katalysatormenge gefunden wird⁵⁾.

Wir konnten so recht genau die kinetischen Konstanten der beiden ersten Reaktionsstufen bestimmen.



$$k_1 \text{ } 70^\circ\text{C} = 0,37 \cdot \text{min}^{-1}, E_1 = 15,8 \pm 0,2 \text{ kcal}, A_1 = 6,8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$



$$k_2 \text{ } 70^\circ\text{C} = 0,44 \text{ min}^{-1}, E_2 = 16,4 \pm 0,2 \text{ kcal}, A_2 = 2,2 \cdot 10^8 \cdot \text{sec}^{-1}$$

Wir sehen, daß nicht der Geschwindigkeitsunterschied der einzelnen Stufen dafür maßgebend sein kann, daß die erste Stufe bei der Bildung des Monoglykol-phenyläthers stehen bleibt, die zweite aber auch höhere Produkte neben Diglykoläther ergibt, denn k_2 bzw. die Bruttogeschwindigkeit der zweiten Stufe ist sogar größer als die der ersten.

Der Grund liegt vielmehr im Kettenabbruch der Reaktion, die über Ionen läuft. Er kann aus dem folgenden Schema, das die gefundenen Ergebnisse quantitativ klärt, entnommen werden.

- 1) $\text{P}^\ominus + \text{A} = \text{PA}^\ominus$ ($\text{P} = \text{Phenol}, \text{PA} = \text{Mono-}, \text{PAA} = \text{Diglykol-monophenyläther usw.}$)
- 2) $\text{PA}^\ominus + \text{P} = \text{P}^\ominus + \text{PA}$ $\text{P}^\ominus, \text{PA}^\ominus, \text{PAA}^\ominus \dots$ die entsprechenden Ionen, $\text{A} = \text{Äthylenoxyd}$.)
- 3) $\text{PA}^\ominus + \text{A} = \text{PAA}^\ominus$
- 4) $\text{PAA}^\ominus + \text{PA} = \text{PAA} + \text{PA}^\ominus$
- 5) $\text{PAA}^\ominus + \text{A} = \text{PAAA}^\ominus$

.....
usw.

Naheliegenderweise wird man die Abreaktion des Monoglykol-phenyläther-Ions mit Phenol nach (2) mit den erheblich saureren Eigenschaften des Phenols (größere Ionenstärke des Phenolat-Ions) im Vergleich zum Monoglykol-phenyläther in Zusammenhang bringen.

Die Weiterreaktion verläuft analog, nur haben die höheren Glykolphenyläther nicht mehr so starken kettenbrechenden Charakter wie Phenol und sind darin untereinander praktisch nicht verschieden.

Wir sehen: Die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol verläuft über Ionen, und zwar über Äther-alkoholate ($\text{C}_6\text{H}_5[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{O}^-$), im Prinzip gleich wie die Polymerisation von reinem Äthylenoxyd über das Ätheralkohol-Zwitterion $+\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{O}^-$. Der Kondensationscharakter dieser Anlagerungsreaktion, speziell die Möglichkeit, den Monoglykol-phenyläther quantitativ zu fassen, kommt dadurch zustande, daß das Ausgangsprodukt entsprechend seinem Säurecharakter kettenabbrechend wirkt und speziell das stark saure Phenol jede Weiterreaktion unterbricht.

Eingeg. am 31. Januar 1953 [A 486]

⁵⁾ Einzelheiten des Versuchs sowie Ergebnisse siehe F. Patat, E. Cremer u. A. Bohleter, Mh. Chemie 83, 322 [1952].