

# Über den thermischen Abbau des polymeren Phosphornitrilchlorids

Von Prof. Dr. F. PATAI und Dipl.-Chem. P. DERST\*)

Institut für Chemische Technologie der T.H. München

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid läuft streng nach erster Bruttoreaktionsordnung. Ein Vergleich der Bruttoaktivierungsenergien bei Polymerisation und Depolymerisation führt nach Berücksichtigung der auftretenden Resonanzenergien zu einer Bindungsenergie der P—N-Bindung von  $\sim 31$  kcal/Mol. Es darf als gesichert angesehen werden, daß das hochpolymere Phosphornitrilchlorid aus — statistisch ineinander verhängten — Ringen aufgebaut ist. Die einzelnen Ringe besitzen geringe Molekulargewichte (Polymerisationsgrad je nach Temperatur 10 bis 50 Trimere), ineinander verhängt haben sie aber ein sehr hohes Teilchengewicht (ca.  $10^6$ ). Dies erklärt die Unlöslichkeit bzw. nur begrenzte Quellung des Hauptanteiles des polymeren Phosphornitrilchlorides in allen Lösungsmitteln und läßt die Kautschukelastizität des Polymeren — „ohne Vernetzung“ — bestehen.

## Einleitung, Problemstellung

Beim Erhitzen wird hochmolekulares Phosphornitrilchlorid bis zu den niedermolekularen Ausgangsprodukten abgebaut. Schon Stokes<sup>1)</sup> beschreibt die Depolymerisation, die bei 350 °C beginnt, bei Rotglut schnell fortschreitet und die, wenn ein reines und trockenes Ausgangsprodukt verwendet wurde, keinen Rückstand hinterläßt. Im Gegensatz dazu fanden Schenk und Römer<sup>2)</sup> und auch de Ficquelmont<sup>3)</sup>, daß das Hochpolymere nicht quantitativ depolymerisierbar ist. Sie erhielten einen schwarzen, spröden und nicht mehr elastischen Rückstand, der sich auch bei Rotglut nicht mehr veränderte. De Ficquelmont glaubte, daß diese unschmelzbare und unlösliche Form das Endprodukt der Polymerisation darstelle und daß die niederen Polyhomologen einschließlich des Elastomeren Zwischenprodukte seien. Diese Befunde lassen auf ein Polymeres schließen, das entweder aus nicht ganz sauberen Ausgangsprodukten hergestellt war oder durch zu langes und zu hohes Erhitzen sekundäre Reaktionen eingegangen war. Wie Schmitz-Dumont<sup>4)</sup> zeigen konnte, besteht zwischen der Polymerisation und der Depolymerisation ein Gleichgewicht. Er fand, daß sowohl trimeres und tetrameres als auch hochpolymere Phosphornitrilchlorid bei 600 °C und vermindertem Druck ein Gemisch von niedermolekularen Homologen ergibt. Eine Erhöhung der Einwaagen von Trimerem oder Tetramerem in einem vorgegebenen Volumen bzw. eine Steigerung des Druckes vergrößern die Ausbeuten an Hochpolymeren. Demgegenüber vermindert eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur den Hochpolymeranteil, entsprechend dem exothermen Verlauf der Polymerisationsreaktion. Der eine von uns bestätigte zusammen mit K. Frömbling<sup>5)</sup> diese Ergebnisse und ergänzte sie dahin, daß Polymerisate, die aus sauberen Ausgangsprodukten hergestellt waren, bei 350 bis 600 °C im Vakuum bis auf einen verschwindend kleinen Rückstand depolymerisiert werden können. Als Abbauprodukte treten in der Hauptsache das trimere und das tetramere, aber auch höhere Homologe bis zum heptameren Phosphornitrilchlorid auf. Über die Kinetik der Depolymerisation konnten nur ungefähre Angaben gemacht werden, da die Messungen nicht reproduzierbar waren, bzw. die Diffusion der Oligomeren aus dem Polymeren als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang den gemessenen Umsatz bestimmte.

Es wurde nun versucht, mit Hilfe einer Thermowaage, die mit einem Schutzgas unter Normaldruck arbeitet, den Reaktionsmechanismus aufzuklären und kinetisch zu deuten. Aus dem Reaktionsmechanismus der Depolymerisation und den Abbauprodukten wurde unter Heranziehung der kinetischen Daten der Polymerisation eine Aussage über den molekularen Aufbau der polymeren Phosphornitrilchloride gewonnen.

## Versuchsdurchführung

### 1. Polymerisation

Das Phosphornitrilchlorid wurde in 20-ml-Ampullen aus Jenaer Glas bzw. Supremaxglas ( $T > 500$  °C) polymerisiert. Zur Polymerisation wurden sie in verschraubten Eisenrohren in einen elektrisch beheizten Ofen eingeführt und mit Hilfe eines Motors gedreht. Ein Thermoelement und ein Regler hielten die Polymerisationstemperatur auf  $\pm 2$  °C konstant. Der Temperaturbereich erstreckte sich bei den Versuchen von 250 bis 700 °C. Nach beendeter Reaktionszeit (ca. 9 h) wurden die Rohre mit kaltem Wasser abgekühlt, ebenso die nach dem Herausnehmen noch heißen Ampullen.

Da die reinen Blockpolymerisate bei der Depolymerisation keine reproduzierbaren Werte lieferten, haben wir die Ampullen zur Vergrößerung der Oberfläche mit Quarzsand verschiedener Körnung gefüllt.

Der Quarzsand war vorher mit rauchender Salpetersäure gereinigt, gewaschen und nach Trocknen bei 900 °C 3 h geglüht worden.

Zur Beschickung wurde an die Ampullen ein einseitig geschlossenes Glasrohr angeschmolzen, in das vorher das trimere Phosphornitrilchlorid eingewogen war. Die Ampullen, die beidseitig mit verengten Abschmelzstellen versehen waren, wurden wiederholt evakuiert, mit Reinststickstoff gespült und schließlich bei ca. 450 °C in Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde das trimere Phosphornitrilchlorid aus dem Glasrohr in die Ampullen einsublimiert und diese unter Hochvakuum abgeschmolzen. So gefüllte Ampullen ergaben bei nicht zu hoher Polymerisationstemperatur immer glasklare und farblose Polymerisate.

### 2. Depolymerisation

Die Depolymerisation wurde mit einer Thermowaage der Firma Stanton Instruments Inc., London gemessen.

#### Aufbau der Thermowaage

Die Abb. 1 gibt in einer Schemazeichnung den Aufbau der Thermowaage wieder. Auf dem hinteren Ende des Balkens A ist ein Stab B aus Aluminium senkrecht befestigt und ragt durch das Gehäuse nach oben. Auf diesen kann das Depolymerisationsgefäß gesteckt werden. Über das Depolymerisationsgefäß wird nun der bewegliche Ofen O, der vorher auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht wird, geschoben. Die Gewichtsverminderung durch die abdestillierenden bzw. absublimierenden Abbauprodukte verändert die auf dem vorderen Teil des Waagebalkens angebrachte Kapazität K. Durch ein elektronisches System wird die normale Lage wieder eingestellt und die Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

\*) Aus der Dissertation P. Derst, T. H. München 1958.

<sup>1)</sup> H. N. Stokes, J. Amer. chem. Soc. 19, 782 [1897]; Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 437 [1895].

<sup>2)</sup> R. Schenk u. G. Römer, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 B, 1343 [1924].

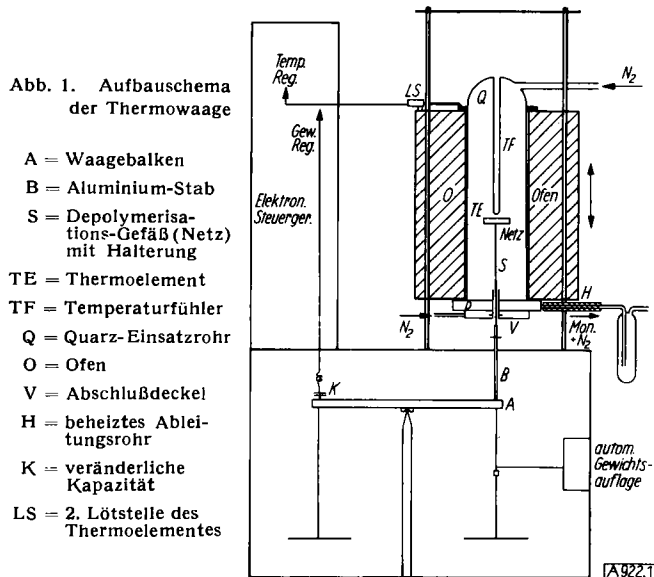
<sup>3)</sup> A. M. de Ficquelmont, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 204, 689 u. 867 [1937].

<sup>4)</sup> O. Schmitz-Dumont, Z. Elektrochem. 45, 651 [1939].

<sup>5)</sup> F. Patat u. K. Frömbing, Mh. Chem. 86, 718 [1955].

### Temperaturbestimmung und -konstanthaltung

Ein Thermoelement mißt die Temperatur. Die Temperaturkonstanz wird ebenfalls durch das Thermoelement gesteuert; ein elektronisches System schaltet verschieden starke Ofenbeheizungen ein. Ein Schreiber notiert die auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  genaue Temperatur. Der Ofen mußte mindestens 4 h vor Beginn der Reaktion angeheizt werden, um die Temperaturkonstanz zu erreichen.



### Sauerstoff-Freiheit

Um eine Depolymerisation in möglichst inerter Atmosphäre zu erzielen, wurde in den Ofen ein Quarzrohr Q eingebaut. Durch seinen oberen Stutzen wurde Reinststickstoff eingeleitet. Abbauprodukte werden damit schneller abgeführt. Unten war der Ofen durch einen abnehmbaren Deckel geschlossen. Dieser hatte in der Mitte eine Öffnung, die eine reibungsfreie Durchführung des Stabes S gestattete. Durch ein seitlich angebrachtes Rohr wurde Reinststickstoff in den Abschlußdeckel V eingeführt und durch radial an der mittleren Öffnung angebrachte Düsen gegen den Stab geblasen. Dieser Stickstoff-Vorhang sorgte dafür, daß weder Sauerstoff in den Ofen eindringen noch die Abbauprodukte, die äußerst giftig sind, nach außen gelangen konnten. Sie wurden durch das seitlich angebrachte, mit einer Heizwicklung versehene Rohr H in eine Kühlfalle geführt und dort niedergeschlagen. Alle Metallteile waren wegen der großen Korrosionsgefahr aus V2A-Stahl hergestellt. Der Stickstoff-Strom wurde mit einem Strömungsmesser kontrolliert. Der Durchfluß betrug immer etwa 300 ml/Minute.

### Depolymerisationsgefäß und Beschickung

Als Depolymerisationsgefäß wurde ein feinmaschiges Drahtnetz verwendet, das mit einem Ring gefaßt war. Darauf wurde der Quarzsand, der vorher mit dem Polymeren gut durchmischt worden war, in ein Wägegglas gebracht. Das Netz wurde ohne und mit Polymerem vor und nach der Reaktion gewogen. Der nicht depolymerisierbare Anteil wurde dann durch Glühen des Quarzsandes bestimmt.

## Versuchsergebnisse

### Vorversuche

Im Verhalten Lösungsmitteln gegenüber zeigten die reinen Blockpolymerisate und die auf Quarzsand polymerisierten Produkte kaum Unterschiede. Der Lösevorgang beginnt mit einer starken Quellung bis auf ein Vielfaches des anfänglichen Volumens. Eine vollständige Lösung konnte jedoch nicht erreicht werden. Selbst mit den besten Lösungsmitteln wurde lediglich ein Solzustand beobachtet. Aus den gequollenen und aus den gelösten Anteilen konnten durch Entfernen der Lösungsmittel die ursprünglichen Produkte wieder erhalten werden. Als die relativ besten Quellungsmittel wurden ermittelt: Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, symm. Tetrachloräthan, Cyclohexan, Dekalin und Tetralin. Nicht oder nur sehr gering quellend wirken: Petroläther, Äther, Essigester, Butanon, Dioxan, Aceton, symm. Di-

chloräthan und Methanol. Mit Methanol, Butanon und Dioxan wurden geringe Zersetzungserscheinungen festgestellt. Petroläther und Äther lösen jedoch die niedermolekularen Anteile wenigstens aus den oberen Schichten des Polymeren.

Ein aus dem normalen Quellungsvorgang herausfallendes Verhalten zeigt Tetrahydrofuran. In kurzer Zeit ( $1\frac{1}{2}$  bis 1 h) löst es das Polymere vollständig auf. Hier handelt es sich offenbar um eine analoge chemische Umsetzung, wie sie für Dimethylformamid und Cyclohexanon gefunden wurde<sup>5</sup>).

Auf Quarzsand aufpolymerisierte Produkte zeigten das gleiche Verhalten wie reine Blockpolymerisate.

Polym.-Temp.	% gelöst (Benzol)	
unter 250 °C	100	nicht polymerisiert
250–260 °C	20–30	
300 °Cs	20–30	
400 °C	30–40	
500 °C	40–50	
600 °C	100	nur mehr niedermolekulare Homologe
300 °C	25–30	mit 1,5 mm Hg O <sub>2</sub> -Druck polymerisiert

Tabelle 1

Löslichkeit der auf Quarzsand aufpolymerisierten Produkte

Die relativ großen Schwankungen, die Tabelle 1 zeigt, sind darauf zurückzuführen, daß die niederen Homologen beim Abkühlen ausdampfen und so eine gewisse Uneinheitlichkeit der Polymerprodukte entsteht.

Um die Molekülgröße der löslichen Anteile abschätzen zu können, wurde das Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $\bar{M}_n$  kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Die in Äther löslichen Anteile des Polymerisates ergaben  $\bar{M}_n = 575$ , die in Benzol löslichen Anteile  $\bar{M}_n = 635$ , die in Chloroform löslichen Anteile  $\bar{M}_n = 1480$  gegen 347,5 des Trimeren.

Produkte, die zwischen 30 und 80%, bezogen auf die eingesetzten Mengen, depolymerisiert waren, zeigten keine nennenswerten löslichen Anteile. Außer den absublimerenden niedermolekularen Phosphornitrilchloriden entstehen also während der Depolymerisation keine löslichen niedermolekularen Produkte.

### Ergebnisse der Depolymerisation

Bei den reinen Blockpolymerisaten wurden keine konstante Reaktionsordnung und keine reproduzierbaren Halbwertszeiten gefunden.

Auch in Benzol gequollene und anschließend gefriergetrocknete Polymere sinterten nach Einbringen in den Ofen sofort und ergaben keine Verbesserung der Reaktionsbedingungen.

Erst die Dünnschichtpolymerisation befriedigte. Um eine gute Verteilung zu erreichen, wurden dabei die Ampullen während der Polymerisation dauernd gedreht. Auf diese Weise wurde der Quarzsand gleichmäßig von dem Polymeren belegt und die Ausbildung eines Bodenkörpers in der Ampulle verhindert.

Zunächst ergab der Reaktionsverlauf, wie Abb. 2 zeigt, zwei verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten, deren Unterschiede bei höheren Temperaturen verschwanden. Aus diesem Grunde wurden die Produkte vor der Depolymerisation mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Mit Äther konnte die Erscheinung des Knickpunktes nicht ganz beseitigt werden, mit Benzol als Lösungsmittel gelang es, alle niedermolekularen Homologen herauszulösen. Die Verwendung anderer Extraktionsmittel, wie z. B. Chloroform, hatte dieselbe Wirkung.

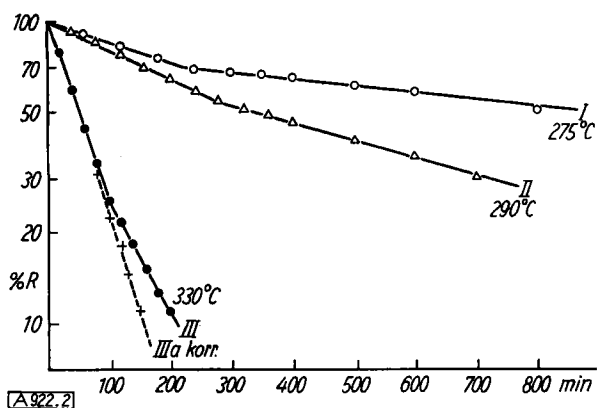


Abb. 2. Verlauf der Depolymerisation bei Anwesenheit von niedrigen Homologen und Rückständen im Polymeren

Bei höherem Umsatz ( $> 80\%$ ) macht sich der geringe nicht depolymerisierbare Rückstand bemerkbar (Kurve III in Abb. 2). Dieser Rückstand wurde in mehreren Depolymerisationen zu etwa 3 bis 6% der eingesetzten Menge ermittelt und in einer Korrektur berücksichtigt (Kurve IIIa in Abb. 2). Die so korrigierten Werte ergaben dann Kurven, die, wie Abb. 3 zeigt, bis über 95% Umsatz streng nach 1. Ordnung verliefen.

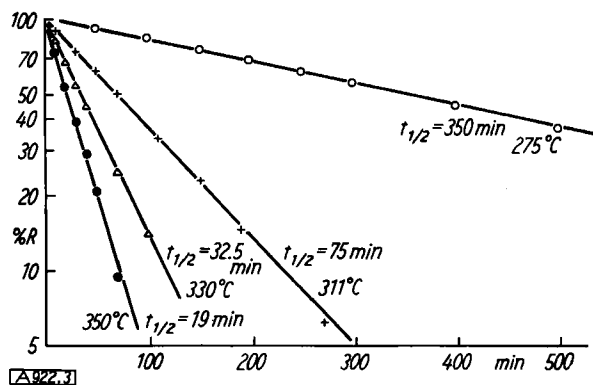


Abb. 3. Verlauf der Depolymerisation „reiner“ Polymerer

Um den Einfluß der Diffusion zu bestimmen, wurden folgende Quarzsandfraktionen herangezogen:

Quarzsand I (1,2–1,5 mm  $\varnothing$ )  $O = 500 \text{ cm}^2$

Quarzsand II (0,5–0,6 mm  $\varnothing$ )  $O = 1200 \text{ cm}^2$

Quarzsand III (0,2–0,25 mm  $\varnothing$ )  $O = 3000 \text{ cm}^2$

$O$  = Oberfläche von je 20 g Quarzsand berechnet nach  
 $O = \frac{6 \times \text{Gewicht des Quarzsandes} \cdot k}{\text{Dichte} \cdot \text{Durchmesser}}$  mit  $k = 1,43$ .

Feinere Fraktionen konnten nicht verwendet werden, da sie durch den Schutzgasstrom teilweise mitgeführt wurden und so ein Gewichtsverlust des Polymeren vorgetäuscht wurde. Daher wurde zu einer geringeren Belegung der gleichen Menge Quarzsand III übergegangen. Zwischen einer Beschickung mit 0,2 g und 0,5 g Trimerem war eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr zu erkennen.

Nach Angaben von Grassie<sup>6)</sup> ist bei Polymethylmethacrylat ein Einfluß der Diffusion und der schlechten Wärmeleitfähigkeit schon bei einer Schichtdicke unter 0,08 mm nicht mehr von Bedeutung. Bei 20 g Quarzsand III und einer Beschickung mit 0,5 g des Trimerem lag eine durch-

schnittliche Schichtdicke des Polymeren in der Größenordnung von  $2 \times 10^{-4} \text{ mm}$  vor.

#### Einfluß des Sauerstoffs

Nach Patat und Frömbling<sup>5)</sup> wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Polymerisation vernetzend auf das entstehende Polymere. Es wurden Ampullen bei einem Sauerstoff-Druck von 1,5 mm Hg bzw. 14 mm Hg abgeschmolzen und dann bei 300 °C polymerisiert. Beim Öffnen der Ampullen nach der Polymerisation konnte mit Ammoniak eine Nebelbildung festgestellt werden.

Die Depolymerisationsgeschwindigkeit war zwar etwas geringer als bei sauerstoff-freier Polymerisation, jedoch lagen die Abweichungen praktisch noch in der Fehlergrenze. Lediglich der nichtdepolymerisierbare Rückstand stieg auf 8–10% der eingesetzten Menge an und mußte bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Außer Reinststickstoff wurden als Schutzgas noch Kohlendioxid, Luft und reiner Sauerstoff verwendet. Kohlendioxid gab als Schutzgas keine merkliche Veränderung der Depolymerisationsgeschwindigkeit und des Rückstandes. Wie nach den Ergebnissen der Sauerstoff-Polymerisation zu erwarten war, hat auch hier, bei Luft oder Sauerstoff als Schutzgas, der Sauerstoff keinen merklichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Der nichtdepolymerisierbare Rückstand stieg etwas an.

#### Einfluß der Polymerisationstemperatur

Um einen Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Abbaugeschwindigkeit feststellen zu können, wurden Produkte zwischen 250 und 500 °C hergestellt. Höhere Polymerisationstemperaturen brachten nur noch eine ganz geringe Ausbeute an hochpolymeren Produkten, die hauptsächlich entstandenen niedermolekularen Phosphornitrilchloride lösten sich vollständig in Äther, Benzol, oder Chloroform.

In keinem Fall war, wie Abb. 4 zeigt, eine Abhängigkeit der Depolymerisationsgeschwindigkeit vom Polymerisationsgrad feststellbar.

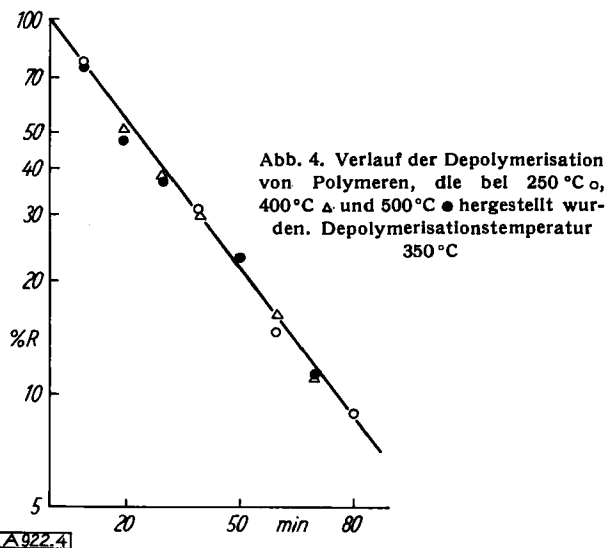


Abb. 4. Verlauf der Depolymerisation von Polymeren, die bei 250 °C, 400 °C und 500 °C hergestellt wurden. Depolymerisationstemperatur 350 °C

#### Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer

Auch die Polymerisationsdauer wurde variiert, ohne daß eine Änderung der Depolymerisationsgeschwindigkeit beobachtet werden konnte. Es traten lediglich unterschiedliche Mengen an löslichen Anteilen auf durch den bei geringen Zeiten noch nicht vollständigen Umsatz bei der Polymerisationsreaktion. Produkte, die bei über 500 °C länger als 2 h polymerisiert waren, sahen bräunlich aus.

<sup>6)</sup> N. Grassie u. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. [London] A 199, 1, 14, 24, 39 [1949].

## Kinetische Daten der Depolymerisation

Die Depolymerisation der auf Quarzsand polymerisierten Produkte begann bereits bei 250 °C meßbar zu werden und verlief bei Temperaturen von 400 °C und darüber so schnell ( $t_{1/2} < 1$  min), daß eine Bestimmung nicht mehr möglich war.

Tabelle 2 gibt das arithmetische Mittel der Halbwertszeiten für verschiedene Temperaturen.

Depolym. temp.	$t_{1/2}$
250 °C	1030 ± 155 min
300 °C	99,5 ± 15 min
350 °C	18 ± 2,7 min

Tabelle 2  
Mittelwerte der Halbwertszeiten

Aus den Werten der Tabelle 3 ergibt sich die Bruttoaktivierungsenergie unter Berücksichtigung der größtmöglichen Abweichungen zu

$$E_{Br} = 26 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$$

Depol. temp. °C	$t_{1/2}$ Min.	$k_{Depol.}$ sec <sup>-1</sup>	Bemerkungen
250	1030	$1,1215 \cdot 10^{-5}$	Mittelwert
300	99,5	$11,6105 \cdot 10^{-5}$	Mittelwert
350	18,0	$64,1806 \cdot 10^{-5}$	Mittelwert
275	350	$3,3007 \cdot 10^{-5}$	Einzelwert
311	75	$15,4003 \cdot 10^{-5}$	Einzelwert
330	32,5	$35,5462 \cdot 10^{-5}$	Einzelwert

Tabelle 3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Zur Bestimmung der Abbauprodukte wurden Versuche mit einem Ansatz von 105 g Quarzsand III und 3 g trimerem Phosphornitrilchlorid in größeren Ampullen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Zur Depolymerisation wurde die Ampulle in einem Rohrofen auf 300 °C erhitzt und durch diese, unter Angleichung an die Verhältnisse im Ofen der Thermowaage, ein Reinststickstoff-Strom geleitet. Die Depolymerisationsprodukte wurden in einer Kühlfalle niedergeschlagen, waren zum größten Teil kristallin und nur spurenweise ölartig. Sie wurden mit Benzol aus der Kühlfalle herausgelöst und ihr Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes betrug  $\bar{M}_n = 437$ .

Die Ausbeuten der einzelnen Homologen bei der Depolymerisation sinken nach Krause<sup>7)</sup> mit steigendem Molekulargewicht, und zwar verhalten sich die bei einer Depolymerisation erhaltenen Homologen Tri-: Tetra-: Penta-: Hexa-: Heptamerer etwa wie 20:15:8:5:1. Um das kryoskopisch bestimmte Zahlenmittel des Molekulargewichtes mit dem Verhältnis dieser Gewichte vergleichen zu können, berechnen wir das Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  nach:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum w}{\sum \frac{w}{M}} \quad \text{mit } w = n \cdot M \quad \text{und } n = \frac{w}{M}$$

und finden mit den Werten der Tabelle 4  $\bar{M}_n = \frac{49}{0,1125} = 435$  in sehr guter Übereinstimmung mit  $\bar{M}_n = 437$ .

Die Annahme ist also berechtigt, daß bei den Depolymerisationsversuchen als Abbauprodukte die niedermolekularen Homologen im gleichen Verhältnis entstehen, obwohl Krause unter völlig anderen Bedingungen — kein Sauerstoff-Ausschluß bei der Polymerisation und Depolymerisation, Wasserstrahl-Vakuum und 500 °C Depolymerisationstemperatur — arbeitete.

w	M	$\frac{w}{M}$
20	347	0,0579
15	403	0,0324
8	588	0,0138
5	694	0,0072
1	809	0,0012

$$\sum w = 49 \quad \sum \frac{w}{M} = 0,1125$$

Tabelle 4. Ermittlung von  $\sum w$  und  $\sum \frac{w}{M}$

## Diskussion der Ergebnisse

### Der Verlauf der Depolymerisation<sup>8)</sup>

Für die Depolymerisation gibt es allgemein folgende, kinetisch gut unterscheidbare Möglichkeiten:

1. fortlaufender statistischer Bruch der Ketten,
2. stufenweises Abspalten vom Kettenende des Polymeren,
3. Depolymerisation in einer Kettenreaktion. Dabei kann
  - a) die Kette statistisch brechen mit anschließender Abspaltung der Monomeren von beiden radikalartigen Enden, oder
  - b) die Kette bricht am Ende mit anschließender Abspaltung von Monomeren.

Im ersten Fall muß, da im Verlauf der Reaktion die Zahl der Kettenenden und damit auch die Wahrscheinlichkeit eines Bruches am Kettenende dauernd vergrößert wird, die Menge der verdampfbaren Depolymerisationsprodukte pro Zeit (= gemessene Depolymerisationsgeschwindigkeit) zunehmen.

Nach 2. bleibt die Zahl der Kettenenden über einen längeren Zeitraum konstant und die Bildungsgeschwindigkeit des Monomeren, proportional der Zahl der Kettenenden, ändert sich nicht. (Reaktion 0. Ordnung).

Läuft die Depolymerisation als Kettenreaktion, so wird ihre Bruttoordnung wesentlich vom Start bestimmt.

Weitere Anhaltspunkte ergaben sich aus der Verfolgung des Polymerisationsgrades während der Depolymerisation. Bei fortlaufendem statistischen Bruch der Kette muß das mittlere Molekulargewicht auf einen Bruchteil des Ausgangswertes absinken, bevor größere Mengen an Monomeren auftreten, da z. B. ein anfänglicher Polymerisationsgrad von etwa  $10^4$  nach Spaltung von nur 0,1% aller Bindungen schon halbiert wird.

Bei einem ausschließlichen Bruch am Kettenende nach 2. muß der Abfall des mittleren Molekulargewichtes direkt proportional dem entstandenen Monomeren sein. Diese „stufenweise Depolymerisation“ stellt den Fall der Umkehrung der Polykondensation dar. In Analogie dazu ist die Depolymerisation in einer Kettenreaktion die Umkehrung der Polymerisation. Die der Wachstumsreaktion entgegengesetzte Abbaureaktion läuft solange weiter, bis das Polymermolekül vollständig abgebaut ist. Wenn die Lebensdauer der Radikale bei Polymerisation und Depolymerisation in derselben Größenordnung liegt, so wird, da alle Moleküle entweder als Monomeres oder als noch nicht angegriffenes Polymeres vorliegen, eine größere Änderung des mittleren Molekulargewichtes während der Reaktion nicht zu erwarten sein.

Ist jedoch die kinetische Kettenlänge kleiner als der mittlere Polymerisationsgrad, dann bricht die Reaktion vor dem vollständigen Abbau einer Polymerkette ab. Durch diesen Abbruch entstehen jetzt auch kürzere Ketten und das mittlere Molekulargewicht sinkt zusätzlich ab.

Die in dieser Arbeit untersuchte Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid ist eine Reaktion 1. Ordnung. Die Mechanismen 1 und 2 scheiden demnach aus. Es steht also nur die Kettenreaktion zur Diskussion. Da die hochpolymeren Phosphornitrilchloride aber als Ringe vorliegen, scheidet auch ein Bruch am Kettenende aus.

Die Startreaktion besteht danach in einer Aufspaltung der großen Ringe, wobei zwei aktive Kettenenden entstehen. Die Abbaureaktion (Kette) muß man sich so vorstellen, daß von den aktiven Kettenenden her die niedermolekularen Homologen in einer Kettenreaktion abgespalten werden. Die Reaktion endet durch Cyclisierung des niedermolekularen Restes des ursprünglichen Ringes. Die kinetische Kettenlänge der Abbaureaktion muß praktisch gleich dem Durchschnittspolymerisationsgrad sein, da nach teilweiser Depolymerisation keine löslichen Anteile gefunden werden. Es entstehen also keine kürzeren Ketten oder kleineren Ringe.

### Die aktiven Kettenträger

Die Frage, wie weit die Reaktion über Radikale läuft, bedarf einer Diskussion. In vielen Fällen wirkt Sauerstoff als Radikalfänger und inhibiert die Reaktion. Patat und Kollinsky<sup>9)</sup> stellten bei der Lösungsmittelpolymerisation

<sup>8)</sup> N. Grassie; Chemistry of high polymer degradation processes, Butterworth, London 1956.

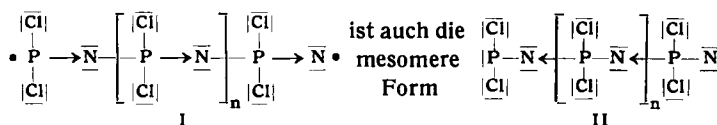
<sup>9)</sup> F. Patat u. F. Kollinsky, Makromol. Chem. 6, 292 [1951].

<sup>7)</sup> H. J. Krause, Z. Elektrochem. 59, 1004 [1955].

von Phosphornitrilchlorid einen katalytischen Einfluß des Sauerstoffes fest. In geringen Mengen machte er die Polymerisation überhaupt erst möglich, während bei höherer Konzentration eine Reaktionshemmung eintrat. Wie dann *Patat und Frömbling*<sup>5)</sup> weiterhin feststellten, läuft die Blockpolymerisation im Gegensatz zur Lösungsmittelpolymerisation rein thermisch. Ein Sauerstoff-Einfluß trat dabei nur durch die Vernetzung des polymeren Produktes in Erscheinung. Auch die Versuche dieser Arbeit, bei denen die Polymerisate in Sauerstoff-Atmosphäre die gleiche Depolymerisationsgeschwindigkeit zeigten, lassen erkennen, daß der Sauerstoff bei der Polymerisation nicht als Radikalfänger wirkt, also keine Ketten abbricht.

Da die Depolymerisation eine reversible Polymerisation ist, ist unsere Beobachtung, daß in Sauerstoff-Atmosphäre auch keine Änderung der Depolymerisationsgeschwindigkeit eintritt, verständlich, schließt aber eine radikalische Fortschrittsreaktion beim Abbau keinesfalls aus.

Der spezielle Chemismus des Auf- und Abbaus von Phosphornitrilchlorid vermag diesen scheinbaren Gegensatz zu erklären. Die offene Kette des Phosphornitrilchlorids besitzt nicht reinen Radikalcharakter mit freien Elektronen. Neben der radikalischen Formulierung eines aktiven trimeren oder polymeren Moleküls ( $n = 1, 2, \dots i$ )



in Betracht zu ziehen. Danach kann der Sauerstoff-Einfluß unerheblich sein, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Der Sauerstoff greift offenbar nur durch Sekundärreaktionen das Phosphornitrilchlorid an, was sich in einer Erhöhung des nicht-depolymerisierbaren Anteils (Rückstand) sowohl bei mit Sauerstoff polymerisierten Produkten als auch bei in sauerstoff-haltiger Atmosphäre depolymerisierten Produkten zeigt.

Der katalytische Einfluß des Sauerstoffs bei der Lösungsmittelpolymerisation dagegen beruht auf einer Aufhebung der Reaktionshemmung, die schon bei geringen Zusätzen von Lösungsmittel zu der sauerstoff-freien Substanzpolymerisation auftritt. Dabei lagert sich das Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ ) an das aktive Molekül an und füllt dabei die Elektronenlücke des endständigen Stickstoffs (Formel II) auf. Bei Zufügen von Sauerstoff wird nun das entstandene Addukt labilisiert, so daß die Polymerisation stattfinden kann.

#### Der quantitative Ablauf

Nach diesen Überlegungen kann der Ablauf der Depolymerisation folgendermaßen formuliert werden:

Die Startreaktion besteht ohne Zweifel im Aufbrechen der Ringe und es entstehen „biaktive“ Polymere mit der Geschwindigkeit  $v_s = k_s [P]$ , wobei unter  $[P]$  die Konzentration (Gewicht) an Polymerem zu verstehen ist.

Bei der Depolymerisationsreaktion werden nun niedermolekulare Einheiten  $(\text{PNCl}_2)_x$ , wobei  $x = 3-7$  sein kann, abgespalten mit  $v_{\text{Depol.}} = k_{\text{Depol.}} [P^*]$ .

$[P^*]$  soll die Konzentration der biaktiven Polymeren bedeuten und  $k_{\text{Depol.}}$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion. Als Abbruch ist eine Kombination der beiden Kettenenden des gleichen Moleküls anzunehmen, das sich somit zu einem inaktiven Ring mit 3-7 Monomer-Einheiten schließt:  $v_a = k_a [P^*]$ .

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

$$v_{\text{Br}} = v_{\text{Depol.}} = k_{\text{Depol.}} [P^*]$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Stationaritätsbedingung

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 0 = v_s - v_a \quad \text{zu} \quad v_{\text{Br}} = k_{\text{Depol.}} \frac{k_s}{k_a} [P] = k_{\text{Br}} [P].$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit hängt also in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nur von der Konzentration des hochpolymeren Phosphornitrilchlorides ab.

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante wird zu  $k_{\text{Br}} = 7,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-26000/RT} \text{ sec}^{-1}$  gefunden.

#### Aufbau der Polymeren, Größe der Polymerringe

Die Polymerisations- und Depolymerisationsversuche lassen auch eindeutige Schlüsse auf den Aufbau der Polymeren zu. Das hochpolymere Phosphornitrilchlorid kann nach der kinetischen Analyse der Polymerisation und Depolymerisation nur aus statistisch ineinander verhängten Ringen aufgebaut sein. Das erklärt die sehr begrenzte Löslichkeit der Produkte. Die unlöslichen Anteile quellen nur bis zu einem gewissen Grade, da die ineinander verhängten Ringe nicht ohne ein Aufbrechen in Lösung gehen können. So wird ein sehr hohes Molekulargewicht vorge-täuscht.

Die Unterschiede in der Ringgröße bei Produkten, die bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert sind (große Ringe bei niedrigen Polymerisationstemperaturen, kleinere Ringe bei höheren Polymerisationstemperaturen) können deshalb nicht erheblich sein, da sich sonst bei der Depolymerisation eine Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Br}}$  von der Polymerisationstemperatur ergeben müßte. Bei Produkten mit größeren Ringen, d. h. bei tiefen Temperaturen polymerisierten Produkten (im Grenzfall kann man sich das Polymere aus einem einzigen Makromolekül aufgebaut vorstellen) müßte nämlich bei gleicher Startgeschwindigkeit  $v_s$  wie bei den Produkten mit kleineren Ringen — das sind bei höheren Temperaturen polymerisierte Produkte — die Reaktion viel schneller laufen, da hier nur wenige Ringaufbrüche — im Grenzfall nur ein einziger Ringaufbruch — genügen, um das ganze polymere Phosphornitrilchlorid zu depolymerisieren.

Zahlen-Werte für die Ringgröße ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

Der Anteil an nicht umgesetztem trimerem Phosphornitrilchlorid, das in den bei 300 °C polymerisierten Produkten enthalten ist, kann aus den Abbaukurven von nicht extrahierten Produkten bzw. der momentanen Gewichtsabnahme mit 2,5 bis 3% der eingesetzten Menge ermittelt werden. Bei einer durchschnittlichen Löslichkeit des polymeren Produktes von etwa 25% wären also in dem löslichen Anteil, der auch das nicht umgesetzte Trimer enthält, 10-12% trimeres Phosphornitrilchlorid vorhanden. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse erhöht sich das Molekulargewicht der gelösten Anteile  $\bar{M}_n = 1500$  bei Abzug von 10% nicht umgesetztem Trimerem auf  $\bar{M}_n = 2350$ , bzw. bei Abzug von 12% nicht umgesetztem Trimerem auf  $\bar{M}_n = 3650$ .

Nimmt man nun an, daß das bei 600 °C hergestellte Polymere, das nach Tabelle 1 vollständig löslich ist, gerade noch Anteile mit einem Molekulargewicht zwischen 2350 und 3650 enthält, so kann man das Anwachsen der Molekülgröße dieser Anteile bei Polymeren, die bei 300 °C gebildet wurden, mit guter Näherung angeben.

Der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{P}_g$  ergibt sich aus den Ausführungen über den quantitativen Ablauf zu

$$\bar{P}_g = \frac{v_w}{v_a} = \frac{k_w [P] [P^*]}{k_a [P^*]} = \frac{k_w}{k_a} \cdot [P].$$

Da die Aktivierungsenergie des Abbruchs  $E_a \approx 0$  und die des Wachstums mit der Resonanzenergie des Trimeren  $E_w \approx 5,3 \text{ kcal}$  gesetzt werden kann (Einzelheiten siehe

im folgenden Abschnitt), würde der Polymerisationsgrad im Mittel zwischen 300 °C und 600 °C um den Faktor

$$10 \exp. - \frac{5300}{4,57 \cdot 873} + \frac{5300}{4,57 \cdot 573} = 10 \exp. 0,7$$

— also um das Fünffache — wachsen. Man hat also im Polymeren bei 300 °C mit Molekulargewichtsanteilen von höchstens 20000 bzw. Polymerisationsgraden von 50 Trimeren zu rechnen.

### Die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung

Da die Depolymerisation die Umkehrung des Polymerisationsprozesses ist, sollte aus den Aktivierungsenergien die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung abzuschätzen sein. Die in dieser Arbeit ermittelte Bruttoaktivierungsenergie für die Depolymerisation beträgt  $26 \pm 2$  kcal/Mol, für die Blockpolymerisation fanden Patat und Frömbling eine Bruttoaktivierungsenergie von 42 kcal/Mol.

Zur Berechnung dieses Unterschiedes setzen wir für die Bruttoaktivierungsenergie der Polymerisation

$$E_{Br} = E_o - E_R + E_{KP} - E_A$$

$E_o$  = Bindungsenergie einer P—N-Bindung

$E_R$  = aufzubringende Resonanzenergie bei Sprengen einer P—N-Bindung im Trimeren und

$E_{KP}$  = Aktivierungsenergie des Kettenwachstums

Für die Bruttoaktivierungsenergie der Depolymerisationsreaktion ergibt sich

$$E_{Br} = E_o - E_{Ri} + E_{KDP} - E_A$$

Hier ist  $E_{Ri}$  gleich der Resonanzenergie (Gewinn) bei der Abspaltung der Oligomeren und  $E_{KDP}$  die zur Abspaltung nötige Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion  $E_A$  wird im Falle der Polymerisation und der Depolymerisation gleich sein.

Unter der für eine überschlägige Berechnung zutreffenden Annahme, daß  $E_{KP} \approx E_R$  sein wird und für die Abspaltung vom geöffneten Ring praktisch keine Aktivierungsenergie  $E_{KDP} \approx 0$  benötigt wird, und der weiteren Annahme, daß  $E_{Ri} \approx E_R$  gesetzt werden kann, da ja über 2 Drittel der abgespaltenen Produkte trimeres und tetrameres Phosphornitrilchlorid mit annähernd gleichem  $E_{Ri}$  sind, ergeben sich die Gleichungen

$$E_o + 2 E_R - E_A = 42 \text{ kcal/Mol}$$

$$E_o - E_R - E_A = 26 \text{ kcal/Mol}$$

Daraus folgt für  $E_R$  ein Wert von  $5\frac{1}{3}$  kcal/Mol.

Die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung wird damit aus den Bruttoaktivierungsenergien zu

$$E_o \approx 31\frac{1}{3} \text{ kcal/Mol}$$

gefunden. Dieser Wert ist um die sicher nur wenig von 0 verschiedene Aktivierungsenergie für den Abbruch  $E_A$  zu klein.

*Die verwendete Thermowaage wurde uns vom Fonds der Chemie zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken möchten. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.*

Eingegangen am 20. November 1958 [A 922]

## Fortschritte auf dem Gebiet der Hochpolymeren in USA

Von Prof. Dr. S. M. ATLAS, Hofstra College, Hempstead, L. I. und Prof. Dr. H. MARK

Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika sind — teilweise entsprechend der Entwicklung in Europa — in den letzten Jahren eine Anzahl neuer kautschukelastischer Stoffe, Kunststoffe und anderer Hochmolekularen näher untersucht bzw. weiterentwickelt worden. Ihre Eigenschaften, Verarbeitungsmethoden und Verwendbarkeiten werden mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Kunststoff-Chemie in eine neue Phase der Expansion eingetreten ist.

### A. Allgemeine Untersuchungen

#### Synthese

Die Möglichkeiten zur Herstellung sterisch regelmäßiger Polymere sind beträchtlich verbessert worden sowohl in Hinsicht auf die erreichbare Regelmäßigkeit als auch bezüglich der Größe des Polymerisationsgrades. Mit Hilfe besonderer Ziegler-Natta-Katalysatoren und anionischer Lithiumalkyl- und -aryl-Initiatoren wurden cis-Polyisopren und cis-Polybutadien mit mehr als 95 % cis-Struktur erhalten. Kombinationen von Aluminiumalkylen mit Titanhalogeniden katalysieren die Bildung von Polypropylen mit ähnlich stark isotaktischem Charakter.

Polymere von Vinyl-Halogeniden, Acrylat und Methacrylat konnten mit sterisch regelmäßiger Anordnung und gut kristallisierend erhalten werden. Sehr wahrscheinlich wird man Katalysatoren finden, mit denen die Bildung sterisch regelmäßiger Makromoleküle auch aus anderen Vinyl-, Acryl- und Allyl-Monomeren möglich ist. Eine Arbeitshypothese gründet sich z. B. auf folgende Überlegung: Gute Ziegler-Natta-Katalysatoren, die Äthylen und Propylen rasch zu hohen Molekulargewichten polymerisieren, binden polare Monomere oder Diene so fest, daß die entstehenden Komplexe aus Katalysator und Monomerem stabil sind und die Polymerisation nicht in Gang bringen

können. Der Katalysator wird durch das Monomere „vergiftet“. Es erscheint also angebracht, das Gebiet der „schwachen“ Ziegler-Natta-Katalysatoren zu untersuchen — schwach in Hinblick auf die Fähigkeit, die Polymerisation von Äthylen oder Propylen zu beschleunigen. Eine solche Abschwächung ist auf mehrere Weisen möglich: man kann das sehr reaktive  $TiCl_4$  durch weniger aktive Ti-Verbindungen, z. B.  $TiJ_4$ ,  $Ti(OR)_3Cl_2$ ,  $TiR_3Cl_2$ , ersetzen und V, Cr oder sogar Fe statt des Ti verwenden. Daneben läßt sich das Reduktionsvermögen des Metall-Alkyls vermindern, indem man höhere Al-Alkyle, Al-chloralkyle oder komplexe Na-, Al-Li- oder B-Alkylhydride benutzt, und man kann schließlich bei höherer Temperatur und in Lösungsmitteln arbeiten, die die Fähigkeit des Monomeren zur Komplexbildung herabsetzen. Durch geeignete Ausnutzung all dieser Variationsmöglichkeiten ist es gelungen, Polybutadien und Polyisopren mit vorwiegend cis- oder trans-Orientierung herzustellen sowie sterisch regelmäßiges Polyacrylat, Polymethacrylat und Polyvinylhalogenid.

Ein anderes Verfahren, die sterisch regelmäßige Polymerisation von Dienen oder Monomeren vom Vinyl- und Acryl-Typ zu katalysieren besteht in der Verwendung von Li-Alkylen oder -Arylen in homogener Lösung. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß das aktive Kettenende bei derartigen Reaktionen, z. B. der Polymerisation von