

Zusammenhänge zwischen der Kinetik der Elementarvorgänge und der Konstitution der Makromoleküle bei Radikalpolymerisationen

Von Prof. Dr. G. V. SCHULZ

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Die theoretische Erfassung von Polymerisationsvorgängen wird durch die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und die Uneinheitlichkeit der Polymerisate kompliziert. Den „Grundreaktionen“ — Radikalketten mit Kombinations- oder Disproportionierungsabbruch — überlagern sich weitere Effekte, wie Übertragungsreaktion, Selbstverzweigung, Übertragungsverzweigung und Diffusions-Einflüsse. Die Summe dieser Teilreaktionen bestimmt Größe, Größenverteilung und Verzweigungsgrad der Makromoleküle sowie Art und Zahl ihrer Endgruppen.

I. Einleitung

Im Gegensatz zu Kettenreaktionen in Gasen bleibt bei einem Polymerisationsvorgang die überwiegende Menge aller von einer Reaktionskette erfaßten Monomer-Moleküle in einem Makromolekül vereinigt. Das Starterradikal bildet in der Regel eine charakteristische Endgruppe, der Kettenabbruch führt zu einer anderen Art von Endgruppen oder ergibt in manchen Fällen eine von ihrer Umgebung abweichende „Nahtstelle“ im Molekül. Die sogenannten Übertragungsreaktionen führen zu Verkürzungen oder Verzweigungen der Moleküle. So ist die Konstitution des entstehenden Makromoleküls gewissermaßen eine graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs. Weitere Feinheiten im Gang der Polymerisation lassen sich aus der Verteilung der Molekülgrößen erkennen. Deshalb ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Ermittlung des Reaktionsverlaufs bei Polymerisationsvorgängen die Bestimmung der Molekülgröße, der Molekülgrößenverteilung, der Sondergruppen an bestimmten Stellen des Makromoleküls und der Verzweigungen.

Umgekehrt erlaubt die Kenntnis der an der Polymerisation beteiligten Elementarvorgänge nicht nur eine sichere Beherrschung dieser Prozesse selbst, sondern auch eine Beeinflussung der Konstitution des Polymerisates und damit seiner chemischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften. Seine mechanischen Eigenschaften hängen von der Größe, Größenverteilung und Verzweigung der Makromoleküle ab. Seine Stabilität kann von besonderen Gruppierungen im Molekül erheblich beeinflußt werden. Die Erforschung dieser Zusammenhänge befindet sich aber noch im Anfangsstadium; zu ihrer Erfassung benötigt man Polymerisate definierter Konstitution, deren Herstellung nur auf Grund einer eingehenden Kenntnis der Elementarvorgänge möglich ist. Die nachfolgenden Ausführungen sollen diese Beziehungen an einigen charakteristischen Beispielen darstellen.

Bezüglich der Untersuchungsmethoden¹⁾ seien nur einige kurze Hinweise vorausgeschickt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Abtrennung des Polymeren (Ausfällung bzw. Abdestillieren des Monomeren²⁾), dilatometrisch³⁾ oder durch Messung der Temperaturerhöhung⁴⁾ verfolgt. Den Polymerisationsgrad bestimmt man bei Reihenmessungen i. allg. viscosime-

trisch, nachdem man sich die Kenntnis der Beziehung zwischen Viscositätszahl (Staudinger-Index) und Molekulargewicht durch eine Absolutmethode — am besten durch Ultrazentrifugierung und Diffusion — verschafft hat. Die Molekülgrößenverteilung erhält man meist durch quantitative Fraktionierung, neuerdings nach H. J. Cantow⁵⁾ durch Auswertung des Sedimentationsdiagramms am Θ -Punkt. Bei der Bestimmung von Sondergruppen leistet die radioaktive Methode wichtige Dienste, in manchen Fällen auch die IR-Spektroskopie.

Bei uneinheitlichen Stoffen sind die Mittelwerte des Molekulargewichts (M) bzw. des Polymerisationsgrades (P) wichtig. Der Zahlendurchschnitt (\bar{M}_n bzw. \bar{P}_n) ist gemäß Glchg. (1) definiert

$$(1) \quad \bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{n} ; \quad \bar{P}_n = \frac{\sum n_i P_i}{n}$$

und ergibt die Anzahl n der Moleküle, wenn man eine gegebene Menge des Stoffes durch denselben dividiert. Er ist bei allen stöchiometrischen Bestimmungen (z. B. Endgruppenzahl pro Molekül) zu verwenden und wird nur von der osmotischen Methode^{*}) geliefert. Molekulargewichtsbestimmungen, die direkt auf die Größe der Moleküle ansprechen, liefern den Gewichtsdurchschnitt (\bar{M}_w bzw. \bar{P}_w).

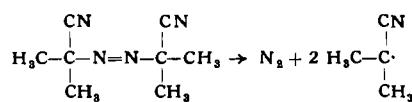
$$(2) \quad \bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} ; \quad \bar{P}_w = \frac{\sum n_i P_i^2}{\sum n_i P_i}$$

Unmittelbar erhält man ihn durch die Lichtstreuungsmethode, annähernd durch die Viscosität oder die Ultrazentrifugierung bzw. Diffusion. Da das Verhältnis \bar{P}_w/\bar{P}_n mit steigender Breite der Molekulargewichtsverteilung wächst, verwendet man nach einem Vorschlag von G. V. Schulz⁶⁾ zweckmäßig als Maß der Uneinheitlichkeit die Größe

$$(3) \quad U \equiv \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} - 1.$$

II. Reaktionskette und Makromolekül

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse, wenn man die Reaktionskette durch Zersetzung eines Initiators (I) startet, einer Verbindung, die mit bekannter Zersetzungskonstante in Radikale zerfällt. Ein vielbenutztes Beispiel ist das Azo-diisobutyronitril (AIBN), das gemäß



¹⁾ Vgl. z. B. L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. — H. A. Stuart: Physik der Hochpolymeren, Bd. II: Das Makromolekül in Lösung. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

²⁾ J. W. Breitenbach, Mh. Chem. 79, 444 [1949]; ebenda 81, 455 [1950]; F. M. Lewis u. F. R. Mayo, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 134 [1945].

³⁾ G. V. Schulz u. G. Harborth, diese Ztschr. 59, 90 [1947].

⁴⁾ H. W. Melville, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 276 [1956].

⁵⁾ H. J. Cantow, Makromolekulare Chem. 30, 169 [1959].

^{*} bzw. allgemein den kolligativen Methoden.

⁶⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B 32, 27 [1936]; ebenda 43, 25 [1939].

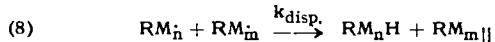
zerfällt. Der Kettenstart besteht dann aus zwei Schritten:



Das Kettenwachstum, durch welches die überwiegende Menge des Monomeren verbraucht wird, beschreibt Gleichung (6).



Der Kettenabbruch geschieht durch gegenseitige Ver-
nichtung zweier Kettenradikale, wobei zwei Möglichkeiten unterschieden werden, die Kombination (7) bzw. die Disproportionierung (8):



Bei der Disproportionierung geht ein Wasserstoffatom von einem Radikal zum anderen über, wobei eine ungesättigte ($RM_{m||}$) und eine gesättigte Endgruppe (RM_nH) entsteht. Ein solches Polymeres enthält daher zwei hinsichtlich der einen Endgruppe verschiedene Sorten von Makromolekülen. Die andere Endgruppe besteht in beiden Fällen aus dem „Starterfragment“ R .

Die Geschwindigkeitsgleichungen, welche den Reaktionsgleichungen (4) bis (8) entsprechen, sind sehr einfach. Die Radikalausbeute (efficiency) f liegt in den meisten genauer untersuchten Fällen nicht weit unter 1 (etwa zwischen 0,5 und 1); so kann man die Geschwindigkeit des Kettenstartes durch die Gleichung

$$(9) \quad v_{st} = k_{st} [I] \quad [\text{Mol llt}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$$

ausdrücken, wobei

$$(9a) \quad k_{st} = k_z f$$

ist. Wir müssen dabei beachten, daß f bei hohen Monomer-Konzentrationen ziemlich konstant ist, bei niedrigen Monomer-Konzentrationen aber abfällt. Wir kommen darauf im Abschnitt V zurück.

Die weiteren Geschwindigkeitsgleichungen gewinnt man in folgender Weise. Bezeichnen wir mit c^* die Konzentration aller Polymerketten, die ein radikalisches Ende besitzen, so gilt für das Kettenwachstum

$$(10) \quad v_w = k_w c^* \cdot [M] \quad \text{mit } v_w \equiv -d[M]/dt, \\ [M] = \text{Monomer-Konzentration}$$

und für den Kettenabbruch

$$(11) \quad v_{ab} = k_{ab} c^{**},$$

wobei

$$(12) \quad k_{ab} = k_{comb.} + k_{disp.}$$

ist. Die zunächst unbekannte Größe c^* gewinnt man durch Anwendung des Bodenstein'schen Stationaritätsprinzips, nach welchem in der Zeiteinheit gleich viel Radikale beim Start erzeugt werden, wie beim Abbruch verschwinden, d. h. es ist

$$(13) \quad v_{st} = v_{ab},$$

woraus mit (9) und (11)

$$(14) \quad c^* = k_{st}^{1/2} \cdot k_{ab}^{-1/2} \cdot [I]^{1/2}$$

resultiert.

Setzt man diesen Ausdruck in Glchg. (10) ein, so erhält man

$$(15) \quad v_w = k_{st}^{1/2} \cdot k_w \cdot k_{ab}^{-1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M]$$

Die mittlere Kettenlänge \bar{v} ist gleich der Zahl der Wachstumschritte dividiert durch die Zahl der Abbruchschritte (bzw. nach Gleichung (13) Startschrifte):

$$(16) \quad \bar{v} = \frac{v_w}{v_{st}},$$

und nach Einsetzen von (9) und (14)

$$(17) \quad \bar{v} = k_w \cdot k_{st}^{-1/2} \cdot k_{ab}^{-1/2} \cdot [I]^{-1/2} \cdot [M].$$

Wenn das bisher betrachtete einfache Schema gültig ist, dann ergeben sich aus ihm eindeutige Konsequenzen für die entstehenden Makromoleküle. Bei Kombinations-Abbruch tragen die Makromoleküle zwei Endgruppen, welche von den Starter-Radikalen geliefert werden, und in der Mitte eine bei der Kombination entstehende, von den anderen Bindungen etwas abweichend gebaute Nahtstelle. Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades ist $\bar{P}_n = 2 \bar{v}$, da das Makromolekül aus zwei Reaktionsketten besteht. Beim Disproportionierungs-Abbruch entstehen zwei Sorten von Makromolekülen, deren eine ungesättigten Charakter hat. Der Polymerisationsgrad ist $P_n = \bar{v}$.

Der Nachweis, daß die Starter-Radikale in die Makromoleküle eingebaut sind, ist schon vor langer Zeit von Kern und Kämmerer⁷⁾ geführt worden. Sehr genau kann man den Gehalt an Starter-Endgruppen bestimmen, indem man ¹⁴C-markierte Starter⁸⁾ benutzt. Aus der Zahl der Endgruppen kann man dann auf die Art des Kettenabbruchs schließen.

Bei solchen Untersuchungen muß berücksichtigt werden, daß das entstehende Polymere polymolekular, d. h. ein Gemisch von Komponenten verschiedenen Molekulargewichts ist, deren Verteilungsgesetz aus der Kinetik der Elementar-Reaktionen abgeleitet werden kann. In Abb. 1 ist eine Reihe solcher Verteilungsfunktionen dargestellt, die durch „Koppelung“ auseinander hervorgehen. Die unterste Kurve entspricht der Verteilung bei Disproportionierung, wobei der mittlere Polymerisationsgrad gleich der mittleren Kettenlänge ist. Die nächste Verteilung entspricht einem Polymeren, bei welchem der Polymerisationsgrad des Makromoleküls der Länge von zwei Reaktionsketten entspricht usw. Wie man sieht, wird die Verteilung zunehmend einheitlicher, je höher der Koppelungsgrad k ist⁹⁾.

Benutzen wir zur Charakterisierung der Verteilung die Uneinheitlichkeit nach Gleichung (3), so ergibt sich $U = 1/k$. Das Verhältnis zwischen Gewichts- und Zahlendurchschnitt nimmt also mit wachsendem Koppelungsgrad sehr schnell ab.

Zunächst benötigen wir nur die beiden untersten Verteilungskurven. Um zu ermitteln, ob Kombinations- oder Disproportionierungsabbruch vorliegt, muß man die Endgruppen pro Makromolekül zählen und zu diesem Zweck das Zahlenmittel \bar{M}_n bestimmen. Bevington und Melville¹⁰⁾ haben das Molekulargewicht durch osmotische Mes-

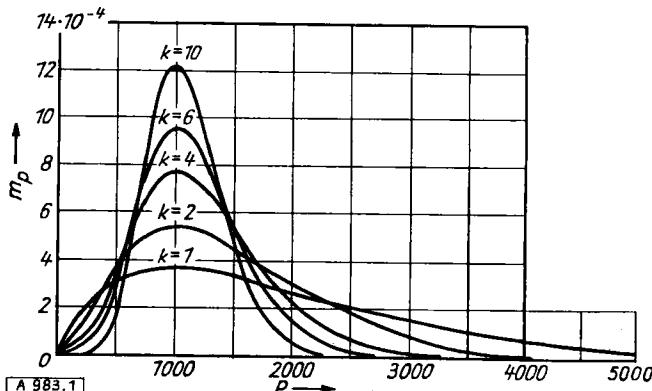


Abb. 1. Verteilungsfunktionen für verschiedene Koppelungsgrade k bei gleichem mittlerem Polymerisationsgrad P_n ; mp = Gewichtsbruch der Komponente mit dem Polymerisationsgrad P

⁷⁾ W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. 161, 81, 289 [1943].
⁸⁾ F. Pfann, D. J. Salter u. H. Mark, J. Amer. chem. Soc. 66, 923 [1944]; J. L. Bevington, Hauptvortr. Sympos. f. Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

⁹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B 43, 25 [1939].
¹⁰⁾ J. L. Bevington, H. W. Melville u. R. P. Taylor, J. Polymer Sci. 12, 449 [1954]; 14, 463 [1954].

sungen am gesamten Polymerisat bestimmt und gefunden, daß Polystyrol etwa zwei Starter-Endgruppen besitzt (Kombinationsabbruch), Poly-methylmethacrylat dagegen zwischen 1 und 2. Hier treten offenbar beide Mechanismen nebeneinander auf.

Leider sind osmotische Messungen an Polymerisaten ziemlich ungenau, da ein schwer zu ermittelnder Anteil niederer Polymerer durch die Membran diffundiert¹¹⁾. Man kann jedoch sehr genaue osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Fraktionen ausführen. Zerlegt man ein mittels ¹⁴C-Azodiisobutyronitril polymerisiertes Poly-methylmethacrylat in Fraktionen und bestimmt deren Endgruppenzahlen, so zeigt sich, daß diese mit dem Molekulargewicht der Fraktionen anwachsen¹²⁾. Man kann das leicht auf Grund der in Abb. 2 dargestellten Verteilungskurven verstehen. In einem Polymerisat, in welchem beide Abbruchmechanismen vorkommen, liegen zwei Sorten von Makromolekülen vor, die sich in ihrem mittleren Polymerisationsgrad und der Molgewichts-Verteilung unterscheiden. In Abb. 2a sind die Verteilungskurven (sie entsprechen den beiden unteren Kurven in Abb. 1) für den Fall aufgetragen, daß beide Abbruchmechanismen in gleichem Maße am Gesamtvorgang beteiligt sind. Bei den niederen Polymeren überwiegen die „Disproportionierungsmoleküle“ mit einer

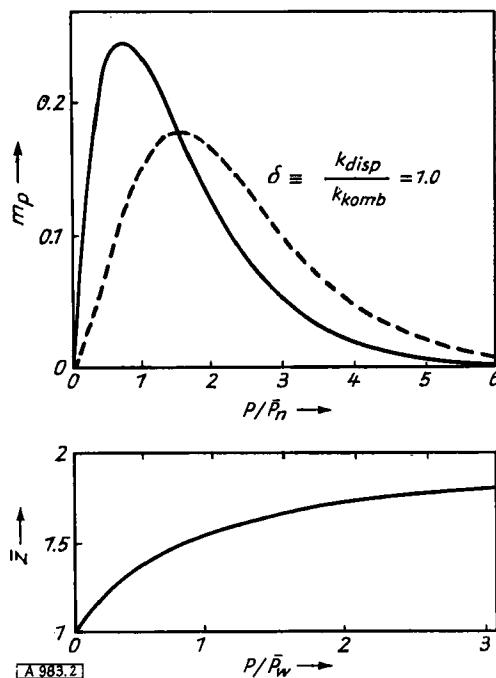


Abb. 2. a (oben): Gewichtsverteilung der beiden Sorten von Makromolekülen, die durch Disproportionierung (—) bzw. Kombination (- - -) entstehen, für den Fall $\frac{k_{\text{disp}}}{k_{\text{komb}}} = 1.0$.

b (unten): Abhängigkeit der Endgruppenzahl \bar{Z} einzelner scharfer Fraktionen vom Polymerisationsgrad; $\frac{k_{\text{disp}}}{k_{\text{komb}}} = 1$.

Starter-Endgruppe, bei höheren Polymerisationsgraden die „Kombinationsmoleküle“ mit zwei Endgruppen, so daß sich der in Abb. 2b dargestellte Gang der Endgruppenzahl mit dem Molekulargewicht (bzw. dem Polymerisationsgrad) ergibt. Für verschiedene Verhältnisse des Quotienten $\delta \equiv k_{\text{disp}}/k_{\text{komb}}$, erhält man an Stelle der einen Kurve in Abb. 2b eine Kurvenschar.

¹¹⁾ G. V. Schulz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 109 [1956]; G. Meyerhoff, ebenda 61, 325 [1957]; G. V. Schulz u. W. H. Kuhn, Makromolekulare Chem. 29, 220 [1959].

¹²⁾ G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Makromolekulare Chem. 31, 88 [1959].

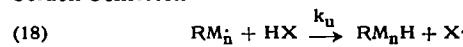
Bei Poly-methacrylaten ergeben sich je nach Herstellungstemperatur verschiedene Werte für δ , aus denen man die Aktivierungsenergien der beiden Abbruchsreaktionen berechnen kann¹³⁾. Man findet für den Kombinationsabbruch etwa 2,2 kcal/Mol und für den Disproportionierungsabbruch etwa 8,6 kcal/Mol. Der erste Wert liegt nahe dem Wert für den Abbruch bei Polystyrol, der allein durch Kombination erfolgt. Die Aktivierungsenergie der Disproportionierung liegt an der unteren Grenze des an Übertragungsreaktionen gefundenen Wertebereiches (vgl. Abschnitt III).

Die beim Disproportionierungsabbruch entstehende ungesättigte Endgruppe verleiht dem Molekül eine gewisse Instabilität¹⁴⁾. Sie führt dazu, daß ein Teil der Makromoleküle sehr viel schneller thermisch abgebaut wird als der Rest, wie Grassie und Melville¹⁴⁾ bzw. Brockhaus und Jenckel¹⁵⁾ durch kinetische Messungen zeigten.

III. Übertragungsreaktion und Selbstverzweigung

Zu dem einfachen Schema, das im vorigen Abschnitt besprochen wurde, treten weitere Reaktionen, die dadurch bedingt sind, daß die Radikale neben ihren beiden Hauptreaktionen, der Anlagerung an eine Doppelbindung bzw. ihrer gegenseitigen Vernichtung, eine Reihe anderer Reaktionen verursachen. Der häufigste Reaktionstyp dieser Art ist die Übertragungsreaktion, bei welcher das Radikal einem Molekül ein Atom fortnimmt, wodurch es abgesättigt ist, während das Molekül in den Radikalzustand übergeht und i. allg. die Reaktionskette fortsetzt. Wir wollen in diesem Abschnitt hauptsächlich die Übertragung von H-Atomen an das radikalische Ende der wachsenden Ketten besprechen.

Sei HX ein Molekül, das ein H-Atom abgeben kann, dann besteht eine normale Übertragungsreaktion aus folgenden beiden Schritten



Wenn k_x nicht sehr klein gegen k_u ist, dann läuft die Reaktionskette bis zu einem normalen Abbruch nach Glchg. (7) oder (8) weiter, so daß die Kettenlänge v und damit auch die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht verändert wird. Dagegen ist durch Reaktion (18) die Anlagerung an das wachsende Makromolekül unterbrochen, daher der Polymerisationsgrad vermindert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Begriff der Polymerkette v' einzuführen¹⁷⁾; diese beginnt durch einen Start nach (4) oder eine Übertragung nach (19) und wird durch einen Abbruch nach (7) bzw. (8) oder eine Übertragung nach (18) beendet. Falls die Polymerisation allein durch die Teilreaktionen (4) bis (8) bestimmt wird, ist offenbar $v' = v$. Bei Vorliegen von Übertragungen wird $v' < v$. Da ein Makromolekül aus einer oder mehreren Polymerketten entstehen kann, ist $\bar{P}_n \geq \bar{v}'$.

Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion ist nach (8)

$$(20) \quad v_u = k_u c^* [HX].$$

Die Polymerkette ist in Erweiterung von Gleichung (16)

$$(21) \quad \bar{v}' = \frac{v_w}{v_{ab} + v_u} = \frac{v_w}{v_{st} + v_u},$$

oder

$$(21a) \quad \frac{1}{\bar{v}'} = \frac{v_{st}}{v_w} + \frac{v_u}{v_w},$$

und bei Beachtung von (16) und (20)

$$(22) \quad \frac{1}{\bar{v}'} = \frac{1}{\bar{v}} + \frac{k_u}{k_w} \frac{[HX]}{[M]}.$$

¹³⁾ G. Henrici-Olivé, S. Olivé u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 23, 207 [1957].

¹⁴⁾ N. Grassie u. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 199, 1 [1949].

¹⁵⁾ A. Brockhaus u. E. Jenckel, Makromolekulare Chem. 18/19, 262 [1956].

Führt man die relative Übertragungskonstante

$$(23) \quad C_x = \frac{k_u}{k_w}$$

ein¹⁶), so kommt man zu der grundlegenden Übertragungsgleichung

$$(24) \quad \frac{1}{\bar{v}'} = \frac{1}{\bar{v}} + C_x \frac{[HX]}{[M]}.$$

Um die Konstante C_x zu ermitteln, muß man den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und den Größen \bar{v} bzw. \bar{v}' kennen. Unter der Voraussetzung, daß der Polymerisationsgrad ohne Übertragung $P_{n_0} = \bar{v}$ und mit Übertragung $P_n = \bar{v}'$ ist, geht Gleichung (24) in die Form

$$(25) \quad \frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n_0}} + C_x \frac{[HX]}{[M]}$$

über. Diese Gleichung ist streng gültig, wenn der Kettenabbruch allein durch Disproportionierung erfolgt. In diesem Fall läßt sich C_x sehr einfach bestimmen, indem man den Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration des Überträgers mißt und $1/P_n$ gegen $[HX]/[M]$ graphisch aufträgt, wie es in Abb. 3 dargestellt ist. Man erhält eine Gerade mit der Neigung C_x . Ist die Wachstumskonstante k_w bekannt, so ergibt sich nach (23) auch die absolute Übertragungskonstante k_u .

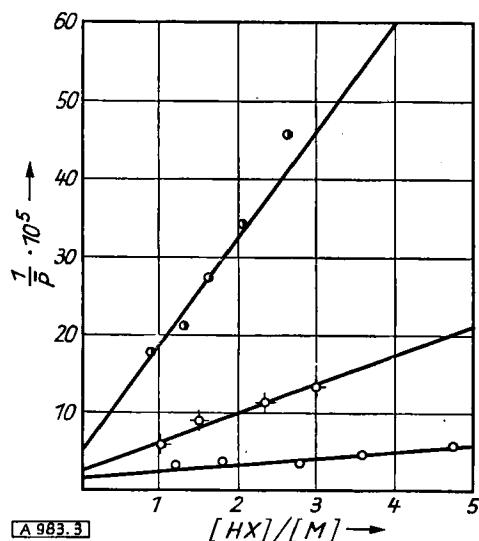


Abb. 3. Ermittlung der Übertragungskonstanten C_x des Stoffes HX gegenüber Styrol nach Glchg. (25); o Benzol, Δ Toluol, \bullet Äthylbenzol^{16a)}

Die Voraussetzungen, die zum Ersatz der Gleichung (24) durch (25) führen, sind nicht immer gegeben. Wenn Kombinationsabbruch vorkommt, ist der Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Polymerkette komplizierter als oben angenommen. Ferner wird im allgemeinen P_n nicht unmittelbar gemessen, sondern P_w oder der davon etwas verschiedene viskosimetrische Polymerisationsgrad P_v . Diese Verhältnisse sind kürzlich ausführlich durchgerechnet worden¹⁷⁾.

Übertragungsreaktionen sind so verbreitet, daß man grundsätzlich immer mit ihrem Auftreten rechnen muß. Einen Leitfaden durch die Mannigfaltigkeit dieser Reaktionen findet man durch Berücksichtigung der Resonanzstabilisierung. Allgemein gelten nämlich folgende Regeln:

a) Ein Wasserstoffatom wird umso leichter abgegeben, je stärker resonanzstabilisiert das entstehende Radikal ist.

b) ein Radikal ist umso reaktiver, je weniger resonanzstabilisiert es ist.

Tabelle 1 zeigt einige Beispiele für Regel a), wobei besonders der stabilisierende Effekt aromatischer Systeme zum Ausdruck kommt:

¹⁶⁾ F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 65, 2324 [1943]; vgl. auch G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem., Abt. B 51, 86 [1942].

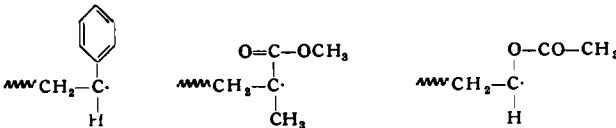
^{16a)} R. N. Chada, J. S. Shukla u. G. S. Misra, Trans. Faraday Soc. 53, 240 [1957].

¹⁷⁾ G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Z. physik. Chem. N. F. 19, 125 [1959].

Verbindung	$C_x \cdot 10^5$	Verbindung	$C_x \cdot 10^5$
<chem>c1ccccc1</chem>	0,2	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	23
<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	1,2	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	35
<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	7	<chem>c1ccc(cc1)c2ccccc2</chem>	750
<chem>c1ccc(cc1)C(C)C</chem>	8	<chem>c1ccc(cc1)c2ccccc2</chem>	200000
<chem>c1ccc(cc1)C(C)C(C)c2ccccc2</chem>	0,6		

Tabelle 1. Relative Übertragungskonstante C_x einiger aromatischer Verbindungen gegenüber Styrol (nach verschiedenen Autoren). Die Pfeile geben an, welches H-Atom bevorzugt abgespalten wird

Die Reaktivität des Radikals nach Regel b) erkennt man z. B. aus einem Vergleich des radikalischen Kettenendes von Polystyrol (PSt), Poly-methylmethacrylat (PMM) und Polyvinylacetat (PVA):



PMM- bzw. PSt- sind durch den Benzolring (stärker) bzw. die Carbonyl-Gruppe (schwächer) stabilisiert. PVA- ist nicht stabilisiert. Gegenüber verschiedenen Kohlenwasserstoffen verhält sich demgemäß ihre Reaktivität — gemessen an der Übertragungskonstante — wie etwa 1:2:2000 (Tabelle 2).

Überträger	Styro. $k_u \cdot 10^5$	Methvl- methacrylat $k_u \cdot 10^5$	Vinyl- acetat $k_u \cdot 10^5$	Verhältnis St : MM : VA
Benzol	0,414	1,48	1100	1:3,6:2660
Toluol	2,16	6,66	7700	1:3,1:3560
Äthylbenzol	12,6	28,8	20400	1:2,3:1620
Isopropylbenzol .	14,4	44,4	33300	1:3,1:2300
n-Butylalkohol .	2,88	4,81	7550	1:1,7:2600
Isobutylalkohol .	6,84	3,7	8000	1:0,5:1170
sek. Butylalkohol	7,74	15,5	11700	1:2,0:1500
tert. Butylalkohol	1,80	2,6	170	1:1,4:94,5
Aceton	3,6	5,55	4300	1:1,5:1200
Methyl-äthyl- keton	12,6	16,7	27300	1:1,3:2160
Chlorbenzol	2,52	2,74	3100	1:1,1:1230
Chloroform	10,28	20,4	46300	1:2,0:4500

Tabelle 2. Übertragungskonstanten von Polystyrol, Poly-methacrylat und Polyvinylacetat gegenüber Kohlenwasserstoffen^{17a)}

Sind polare Gruppen im Molekül der Überträgersubstanz vorhanden, so überlagert sich dem Resonanzeffekt ein elektrostatischer Effekt. Dieser spielt z. B. bei Halogenverbindungen und den sehr übertragungswirksamen, in der Technik als Regler benutzten Mercaptanen eine Rolle. Kürzlich versuchte Bamford¹⁸⁾, diese Effekte genauer zu erfassen.

Wie wir sahen, wird die Kettenlänge durch die Übertragung verkleinert. Außerdem verschiebt sich die Molekulargewichtsverteilung in Richtung zu einer Normalverteilung mit der Uneinheitlichkeit 1. Die Endgruppen werden durch die Übertragungsreaktion mannigfaltiger: außer

^{17a)} G. V. Schulz, Hauptvortr. Sympos. Makromoleküle, Prag 1957, Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 228 [1957], Special Issue; dort auch weitere Literatur.

¹⁸⁾ C. H. Bamford, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Trans. Faraday Soc. 55, 418 [1959].

den Starterfragmenten befinden sich jetzt auch Fragmente der Übertragungssubstanz an den Molekülen. Bei starkem Überwiegen der Übertragungsreaktion wird das Molekulargewicht praktisch nur noch von dieser statt durch den Kettenabbruch bestimmt. Das ist z. B. beim Polyvinylacetat der Fall.

Übertragungen finden natürlich auch am Monomeren und am fertigen („toten“) Polymeren statt. Im letzteren Fall entstehen, wie Flory¹⁹⁾ voraussagte, Molekülverzweigungen. Eine wachsende Kette entnimmt ein H-Atom aus einem Makromolekül, und die an diesem entstandene radikalische Stelle wächst anschließend mit weiterem Monomeren zu einem Seitenzweig aus. Polymere mit Seitenzweigen besitzen veränderte Eigenschaften²⁰⁾; es ist daher wichtig, diese Reaktionen zu beherrschen. Da gerade hier der Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Molekülform besonders offensichtlich ist, liegt es nahe, die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung am Polymeren zu bestimmen, um den Verzweigungsgrad durch Wahl der Reaktionsbedingungen zu lenken.

Man kann den Verzweigungsgrad, wie Bevington und Melville²¹⁾ zeigten, dadurch ermitteln, daß man radioaktives Monomeres im Gemisch mit normalem Polymeren reagieren läßt. Eine einfachere und wohl sicherere Methode besteht darin, einem polymerisierenden Monomeren kurzkettiges Polymeres zuzusetzen, das dann wie ein normaler Überträger wirkt, d. h. den Polymerisationsgrad herabsetzt²²⁾. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, daß das zugesetzte Polymere, welches man als „α-Polymeres“ von dem entstehenden „β-Polymeren“ unterscheidet, klein gegen letzteres ist. Hat das β-Polymer z. B. den Polymerisationsgrad 2000, dann soll das α-Polymer kleiner sein als 200. Setzt man in Gleichung (25) für [HX] die Konzentration des α-Polymeren ein, dann erhält man für C_x unmittelbar C_{Poly}, die Übertragungskonstante am Polymeren.

Für diese gelten natürlich dieselben Regeln wie für die Übertragung an niedermolekularen Stoffen. Immer dort im Makromolekül, wo Wasserstoff-Atome unter Bildung von resonanzstabilisierten Radikalen abgegeben werden können, befinden sich prädestinierte Übertragungsstellen; andererseits werden diese umso stärker ausgenutzt, je reaktiver das Polymer-Radikal ist. Z. B. ist das Polymethylmethacrylat-Radikal nicht sehr reaktiv und hat auch keine vorgesehenen Resonanzstellen. Daher ist seine Übertragungskonstante sehr klein (C_{Poly} = 2 · 10⁻⁵)^{22, 23)}, und so erklärt sich seine schon vorher vermutete²⁴⁾ äußerst geringe Verzweigung. Das Polystyrol-Radikal ist zwar noch etwas weniger reaktiv als das PMM-Radikal, jedoch ist die Stelle am tertiären C-Atom resonanzstabilisiert. So findet man bei Polystyrol C_{Poly} = 2 · 10⁻⁴²⁵⁾. An diesem Polymeren ist schon von Staudinger und Schulz²⁶⁾ die Verzweigung entdeckt und neuerdings von Meyerhoff und Cantow durch Messung von Sedimentation, Lichtstreuung und Viscosität quantitativ

¹⁹⁾ P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 59, 247 [1937].

²⁰⁾ V. Garten u. W. Becker, Makromolekulare Chem. 3, 78 [1948]; M. J. Roedel, J. Amer. chem. Soc. 75, 6110 [1953]; F. W. Billmeyer, ebenda 75, 6118 [1953].

²¹⁾ J. L. Bevington, H. W. Melville u. R. P. Taylor, J. Polymer Sci. 14, 463 [1954].

²²⁾ G. V. Schulz, G. Henrici u. S. Olivé, J. Polymer Sci. 17, 45 [1955]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 296 [1956].

²³⁾ G. Henrici-Olivé, S. Olivé u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 23, 207 [1957].

²⁴⁾ G. Meyerhoff u. G. V. Schulz, ebenda 7, 294 [1951]; G. Meyerhoff, ebenda 12, 45 [1954].

²⁵⁾ G. Henrici-Olivé, S. Olivé u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. N. F. 20, 176 [1959].

²⁶⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 [1935].

bestimmt worden²⁷⁾). Immerhin ist die Verzweigung am Polystyrol schwach, verglichen mit derjenigen des Polyvinylacetats. Letzteres besitzt ein äußerst reaktives radikalisches Ende (vgl. Tabelle 2) und in der der CO-Gruppe benachbarten Methylgruppe einen relativ guten H-Donator. Daher liegt die Konstante C_{Poly} bei Polyvinylacetat in der Größenordnung 10⁻³, und die Verzweigung dieses Polymeren ist sehr erheblich^{28, 29)}. Der genaue Wert von C_{Poly} ist allerdings noch nicht bekannt, da die Angaben verschiedener Bearbeiter ziemlich stark voneinander abweichen.

Man kann das oben beschriebene „Verfahren der α-Polymeren“ in der Richtung erweitern, daß man dem Monomeren ein α-Polymer eines anderen Monomeren zusetzt. Man erhält dann die Übertragungskonstante an einem fremden Polymeren, welche die Grundlage für einen Ppropfvergang bildet^{22, 25)}.

Außer der Form der Moleküle wird durch Verzweigungsprozesse auch die Verteilungsfunktion der Molekülgrößen verbreitert. Wir wollen diesen Effekt im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit den noch stärkeren Verzweigungen, welche durch die Initiator-Radikale ausgelöst werden, besprechen.

IV. Nebenreaktionen der Initiator-Radikale

Um sich über den Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Verteilungsbreite eines Polymeren zu informieren, ist der Vergleich der beiden Mittelwerte des Molekulargewichts, \bar{M}_n und \bar{M}_w , geeignet. \bar{M}_n erhält man, wenn man die nötigen Vorsichtsmaßregeln einhält^{11, 30)}, durch osmotische Messungen, \bar{M}_w annähernd durch Viscositätsmessungen (vgl. Einleitung). In Tabelle 3 sind solche Messungen an vier sehr verschiedenen hergestellten Polystyrolen zusammengestellt.

Nr.	Herstellungsart	\bar{M}_n	\bar{M}_w	$U \equiv \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Zitat
1	Thermisch bei 120 °C; 95 % Umsatz	205000	415000	1,2	³⁰⁾
2	Thermisch bei 80 bis 180 °C; 99,5 % Umsatz (BASF, P IV)	<45000	300000	>6	³⁰⁾
3	Mit Azo-diisobutyronitril bei 50 °C; 5 % Umsatz .	100000	155000	0,55	³¹⁾
4	Mit Azo-diisobutyronitril bei 50 °C; 95 % Umsatz	93000	650000	6	³¹⁾

Tabelle 3. Uneinheitlichkeit verschieden hergestellter Polystyrole (unfraktioniert)

Das erste, rein thermisch hergestellte Präparat würde, wenn die Molekülgröße nur durch den bei Polystyrol sicher nachgewiesenen Kombinationsabbruch bestimmt wäre, eine Uneinheitlichkeit von 0,5 haben (vgl. Abschnitt II). Tatsächlich ist U, wie die letzte Spalte zeigt, beträchtlich höher, bedingt durch die Selbstverzweigung, die eine größere Mannigfaltigkeit von Molekülen erzeugt. Bei Präparat 2 ist dieser Effekt durch zwei Einflüsse verstärkt. Einmal ist infolge des höheren Umsatzes der Verzweigungsgrad erhöht, zweitens ist während der Polymerisation die Temperatur laufend erhöht worden, so daß in den verschiedenen Stadien der Reaktion Makromoleküle sehr verschiedener Größen entstanden sind.

²⁷⁾ G. Meyerhoff u. M. Cantow, J. Polymer Sci. 34, 503 [1959].

²⁸⁾ O. L. Wheeler, F. Lavin u. R. N. Crogier, ebenda 9, 157 [1952].

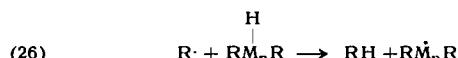
²⁹⁾ F. Patat u. J. A. Potchinkow, Makromolekulare Chem. 23, 54 [1957].

³⁰⁾ G. Meyerhoff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1249 [1957].

³¹⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, unveröffentlicht.

Präparat 3 ist durch Zersetzung von Azo-diisobutyronitril polymerisiert. Bei geringem Umsatz gelten noch die einfachen kinetischen Gesetzmäßigkeiten aus Abschnitt II, und man findet auch die für den Kombinationsabbruch zu erwartende Uneinheitlichkeit 0,5. Überraschend ist jedoch das Resultat, wenn man diesen Ansatz bis zu 95% Umsatz durchpolymerisiert (Präparat 4). \bar{M}_w wächst stark an, während \bar{M}_n etwa konstant bleibt, so daß eine enorme Verbreitung der Verteilungskurve resultiert, kenntlich an der hohen Uneinheitlichkeit.

Dieser Effekt ist durch Henrici-Olivé und Olivé aufgeklärt worden³²⁾, die nachwiesen, daß starke Verzweigungs effekte durch Übertragungsreaktionen der Initiator-Radikale am Polymeren gemäß Glchg. (26) und (27) ausgelöst werden können. Sie spielen beim Polystyrol eine viel größere Rolle als die im vorigen Abschnitt behandelten Übertragungsreaktionen der Polymer-Radikale. Durch

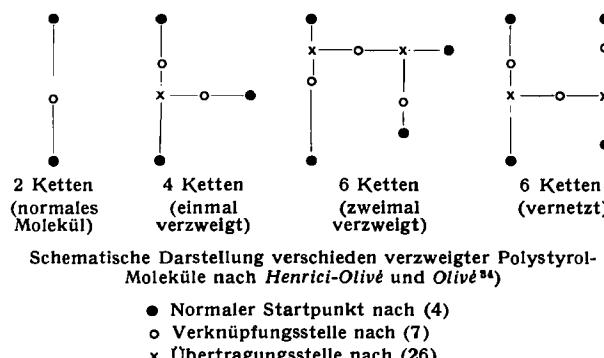


Reaktion (26) wird an beliebiger Stelle im Makromolekül eine Radikalstelle geschaffen, die dann, beginnend mit Reaktion (27), zu einer Seitenkette auswächst. Dieser Vorgang führt zu einer fortlaufenden Erhöhung des Polymerisationsgrades mit steigendem Umsatz.

Man darf diesen Effekt nicht mit dem Trommsdorff-Effekt verwechseln, der zwar auch zu einem Ansteigen des Polymerisationsgrades bei Fortschreiten der Reaktion führt, jedoch ganz andere Ursachen hat. Bei ihm wird durch die wachsende Zähigkeit des Reaktionsmediums die Diffusion der wachsenden Ketten so stark behindert, daß der Kettenabbruch unter Diffusionskontrolle gerät und dadurch die Länge der Reaktionsketten und als Folge davon die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad in gleicher Weise erhöht werden³³⁾.

Auch beim Polystyrol tritt ein schwacher Trommsdorff-Effekt auf, jedoch ist die Erhöhung des Polymerisationsgrades um ein mehrfaches stärker als die Geschwindigerhöhung^{32, 34)}. Vor allem aber wächst der Polymerisationsgrad auch beim Polymerisieren in Lösung, wobei die für den Trommsdorff-Effekt charakteristische Geschwindigerhöhung unterbleibt.

Nach Henrici-Olivé und Olivé gehorcht die Erhöhung des Polymerisationsgrades den Gesetzen einer reinen Übertragungsreaktion. Sie konnten den Prozeß quantitativ erfassen, indem sie aus den kinetischen Gleichungen das Auftreten immer höherer Verzweigungsgrade entsprechend den folgenden Modellen berechneten.



Die Gesamtverteilung des Polymerates setzt sich dann aus den Partialverteilungen dieser 2-mal, 4-mal, 6-mal usw. gekoppelten Makromoleküle zusammen, wobei jede Par-

³²⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Makromolekulare Chem. 27, 166 [1958].

³³⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. N. F. 8, 290 [1956]; dort weitere Literatur.

³⁴⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Kunststoffe Plastics 5, 315 [1958].

tialverteilung einer der in Abb. 1 dargestellten Kurven entspricht. In Abb. 5 sind zwei solche gemessenen und berechneten Kurven dargestellt. Man sieht, daß bis über 50% Umsatz gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung besteht. Für höhere Umsätze wird die Rechnung wegen der immer stärkeren Mehrfachverzweigung sehr kompliziert.

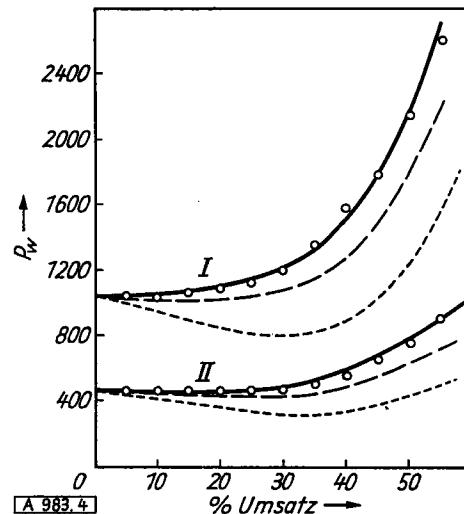


Abb. 4. Gang des Polymerisationsgrades mit steigendem Umsatz bei Polystyrol; $T = 50^\circ\text{C}$, durch Azo-diisobutyronitril (AIBN) initiiert³⁴⁾; Punkte gemessen, Kurven berechnet:

- - - ohne Verzweigung mit Berücksichtigung des Trommsdorff-Effekts;
 - - - einmal verzweigt und Trommsdorff-Effekt;
 - zweimal verzweigt und Trommsdorff-Effekt
- I: [AIBN] = 0,061 Mol/l; II: [AIBN] = 0,28 Mol/l

Die eben beschriebene Reaktion der Starter-Radikale ist nicht deren einzige Nebenreaktion. Ein weiterer Einfluß, der sich den „normalen“ Elementarreaktionen überlagert, besteht in Übertragungs- und Additionsreaktionen der Starter-Radikale mit dem Lösungsmittel und den sich anschließenden Folgereaktionen. Alle diese Reaktionen sind von Einfluß auf die entstehenden Makromoleküle; doch beginnen wir erst allmählich, sie in ihrer Gesamtheit zu überblicken³⁵⁾.

V. Ausblick

Die bisher besprochenen Reaktionen bestimmen Größe, Größenverteilung, Verzweigungsgrad und Gehalt an End- und anderen Sondergruppen der Makromoleküle. Eine weitere Eigenschaft, welche den inneren Aufbau der Polymerketten bestimmt, ist die Taktizität. Nach der grundlegenden Entdeckung des isotaktischen Polystyrols durch Natta nahm man zunächst an, daß nur bei ionischen Polymerisationen stereospezifische Anordnungen der Grundmoleküle in der Kette zu erwarten sind, während radikalische Polymere einen vorwiegend statistischen inneren Aufbau besitzen. Kürzlich wies jedoch Fox³⁶⁾ nach, daß auch bei radikalischer Polymerisation diese Einflüsse eine erhebliche Rolle spielen, und daß sie einer reaktionskinetischen Behandlung zugänglich sind. Ein Eingehen auf diese Fragen würde jedoch den Rahmen dieses Berichtes überschreiten; so möge dieser kurze Hinweis genügen.

Eingegangen am 7. August 1959 [A 983]

³⁵⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Internat. Sympos. Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

³⁶⁾ T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell u. J. D. Stroupe, J. Polymer Sci. 31, 173 [1958]; T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell u. J. D. Stroupe, J. Amer. chem. Soc. 80, 1768 [1958]; vgl. auch B. D. Coleman, J. Polymer Sci. 31, 155 [1958].