

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 22 · SEITE 921–976

21. NOVEMBER 1968

Entwicklungstendenzen bei der strahleninduzierten Polymerisation

von R. C. POTTER, CHRISTEL SCHNEIDER, M. RYSKA UND D. O. HUMMEL¹

Herrn Professor K. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet

Früher wurde allgemein angenommen, daß energiereiche Strahlung in Lösungen von Monomeren nur eine radikalische Polymerisation auszulösen vermag. Seit einiger Zeit sind jedoch strahleninduzierte Polymerisationen bekannt geworden, die über Ionen verlaufen. So kann man z. B. Lösungen eines Monomeren bei tiefer Temperatur, vorzugsweise in Gegenwart einer festen Substanz, ionisch polymerisieren. Überraschenderweise gelingt dies in ultrareinen, vor allem wasserfreien Systemen sogar bei Raumtemperatur. Die Natur der Ionen ist noch nicht völlig geklärt.

1. Einleitung

Die vergangenen zehn Jahre haben auf dem Gebiet der strahleninduzierten Polymerisation bemerkenswerte Fortschritte gebracht. Neue Instrumente, verfeinerte Arbeitsmethoden, Ideenreichtum, gelegentlich auch die Fingerzeige des Zufalls haben zu einer Renaissance auf einem Arbeitsgebiet geführt, das bereits als abgeschlossen galt.

Bis 1957 konnte man die meisten üblichen Monomeren unter Einwirkung energiereicher Strahlung polymerisieren. Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus wurde die Kinetik der strahleninduzierten Prozesse mit der Kinetik der auf konventionellem Wege eingeleiteten Polymerisationsreaktionen über freie Radikale oder Ionen verglichen. Da z. B. die Dosisleistung I der Strahlenquelle völlig der Katalysatorkonzentration C entspricht, würde man für die Geschwindigkeit R_p und den mittleren Polymerisationsgrad \overline{DP} bei einem strahleninduzierten Radikalmechanismus die Beziehungen

$$R_p \sim I^{0.5} \text{ und } \overline{DP} \sim I^{-0.5}$$

[*] Dr. R. C. Potter [**], Dr. Christel Schneider und Prof. Dr. D. O. Hummel
Institut für Physikalische Chemie der Universität
5 Köln, Severinswall 34

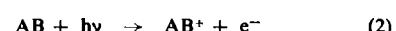
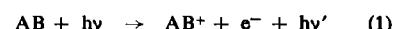
Dr. M. Ryska
Institut für Makromolekulare Chemie
der Universität Prag (ČSSR)

[**] Neue Adresse: Shell Chemical Co., Woodbury, N.J. 08096
(USA).

erwarten; diese wurden auch nachgewiesen. Die gefundenen Temperaturkoeffizienten stimmten außerdem mit den geschätzten Werten für einen Radikalmechanismus mit temperaturunabhängiger Bildung der aktiven Spezies im Auslöseschritt überein. Weitere Hinweise auf einen Radikalmechanismus ergaben sich aus Untersuchungen mit Radikalfängern und aus Copolymerisationen. Es hatte den Anschein, als gelte ein Radikalmechanismus ausnahmslos für alle durch Bestrahlung polymerisierbaren Monomeren. Durch diese Arbeiten entwickelte sich nach und nach eine Vorstellung über die Wirkung ionisierender Strahlung auf kovalente Moleküle. Diese Vorstellungen sind auch heute noch gültig, wenn auch einige Einzelreaktionen neu interpretiert werden müssen.

2. Einführung in die strahlenchemischen Primärprozesse

Ein Molekül AB wird durch ein Photon ionisiert oder angeregt:

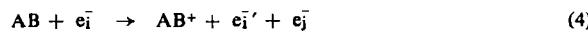


Gleichung (1) beschreibt die klassische Compton-Streuung, bei der das Photon soviel Energie auf ein Orbitalelektron überträgt, daß dieses aus dem Molekül

gestoßen wird. Das aus dieser Begegnung hervorgehende Photon $h\nu'$ mit etwas größerer Wellenlänge und veränderter Bewegungsrichtung kann durch weitere Compton-Streuung oder durch Photoeffekt (Gl. (2)) erneut mit AB in Wechselwirkung treten. Beim Photoeffekt ist das Photon so energiearm, daß es seine gesamte Energie auf ein Elektron überträgt. Da jedoch für die meisten Arbeiten $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlen verwendet werden, deren Energie^[*] überwiegend durch Compton-Streuung (in Substanzen mit niedrigen Ordnungszahlen) übertragen wird, kommt Reaktion (2) für den Primärprozeß nur untergeordnete Bedeutung zu. Auch sind die Abmessungen der bestrahlten Proben meistens kleiner als die mittlere freie Weglänge von 1-MeV- γ -Strahlen (wie sie etwa in Reaktion (1) entstehen können), die in Materialien der Dichte 1 ungefähr 15 cm beträgt. Mehrfache Wechselwirkungen eines γ -Quants innerhalb der Probe sind daher wenig wahrscheinlich.

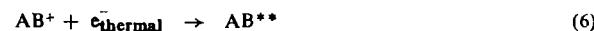
In einigen Fällen reicht die durch das einfallende Photon übertragene Energie nicht zur Abstoßung eines Elektrons aus, sondern hebt das Energieniveau des Moleküls über das Gleichgewichtsniveau zu einem angeregten Zustand (Gl. (3)). Da aber schon bei Energien oberhalb von etwa 3 eV pro Reaktionsschritt (verglichen mit Energien der Größenordnung MeV bei Reaktion (1)) kovalente Bindungen geöffnet werden, ist der Vorgang nach Gl. (3) als Mittel zur Energiezufuhr in die Probe verhältnismäßig unwichtig.

Compton-Elektronen (Rückstoßelektronen) haben normalerweise genügend Energie, um weitere Ionisationen und Anregungen auszulösen:



Hier ist e_i^- ein nach Reaktion (1) gebildetes energiereiches Elektron; e_i' ist dasselbe, durch die Ionisation des Substratmoleküls AB nun jedoch energieärmere Elektron; e_j^- ist das bei der Ionisation freigesetzte Elektron; e_i'' ist das ursprüngliche Elektron, das sich als Folge eines unelastischen Stoßes mit dem Substratmolekül unter Bildung eines angeregten Moleküls AB^* ebenfalls in einem niedrigeren Energiezustand befindet.

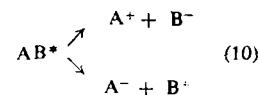
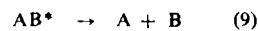
Wenn die kinetische Energie der Elektronen e_i' , e_i'' oder e_j^- so hoch ist, daß sie der Coulomb-Wechselwirkung mit AB^+ entgehen, können sie weitere Moleküle ionisieren und anregen, wobei sie mit jeder Wechselwirkung stärker abgebremst werden. Andererseits werden energiearme, gestreute oder freigesetzte Elektronen von AB^+ eingefangen. Die Umgebung des thermischen Elektrons und andere Faktoren, z.B. die Elektronenaffinität des Substratmoleküls, bestimmen die folgenden Prozesse



[*] 1,33 und 1,17 MeV.

Berücksichtigt man bei den Reaktionen (1) bis (7) noch, daß sich die Absorptionskoeffizienten von γ -Strahlen und Elektronen vergleichbarer Energie wie 1:100 bis 1:1000 verhalten, dann ergibt sich, daß bei der $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Bestrahlung kleiner Proben normaler Dichte und niedriger Ordnungszahl die Energie ganz überwiegend nach den Reaktionen (4) und (5) übertragen wird, die ihrerseits durch Reaktion (1) ausgelöst werden.

Die angeregten Moleküle AB^* (AB^* und AB^{**} , beide durch AB^* repräsentiert) sind instabil und können in normale (oder angeregte) Radikale, molekulare Produkte oder Ionen zerfallen:



Reaktion (8) ist dabei begünstigt, weil für eine homolytische Spaltung weniger Energie als für eine heterolytische Reaktion (10) erforderlich ist. Zudem reicht die verfügbare Energie normalerweise nicht aus, um die sofortige Rekombination des nach Gl. (10) entstandenen Ionenpaares zu verhindern.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Ionen sowohl direkt als auch indirekt durch Bestrahlung entstehen können; freie Radikale sind dagegen ausschließlich ein indirektes Produkt der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie.

Die frühesten theoretischen Ansätze^[1] begründeten einen Radikalmechanismus der Polymerisation mit der Annahme, daß große Ionen instabil seien, und mit dem Hinweis darauf, daß Radikale ein wichtiges Nebenprodukt beim Zerfall angeregter Moleküle sind. Die Beobachtung, daß thermalisierte Compton-Elektronen (aus den Reaktionen (1) und (4)) im allgemeinen mit positiven Ionen rekombinieren, selbst in einem Lösungsmittel so hoher Dielektrizitätskonstante wie Wasser^[2], schien nicht nur die Bildung freier Ionen durch die Reaktionen (1) und (4), sondern auch die Entstehung von Ionen durch Solvatation des Elektrons (Gl. (7)) auszuschließen. Berechnungen zeigten außerdem, daß die Zeit für die Thermalisierung und den anschließenden Ladungsausgleich kurz ist (ca. 10^{-13} sec in Wasser^[2]). Der Energiedissipation sollte also eine rasche Zunahme der Konzentration an angeregten Molekülen folgen, und zwar ausschließlich durch Ladungsausgleich und direkte Anregung. Diese angeregten Moleküle sollten dann, wie bereits erwähnt, hauptsächlich in freie Radikale zerfallen.

Scheinbar war also auf dem Gebiet der Strahlungspolymerisation kein wesentliches Problem ungelöst geblieben. Chapiro bemerkte im Vorwort zu seinem Buch über die Strahlenchemie polymerer Systeme, daß sein ursprüngliches Manuskript detaillierte Argumente anführte, die „nicht nur zeigten, daß ionische Prozesse noch niemals nach Bestrahlung beobachtet wurden, sondern auch überzeugend demonstrierten, warum Strahlen keine ionische Polymerisation auslösen können“^[3].

[1] H. Eyring, J. O. Hirschfelder u. H. J. Taylor, J. chem. Physics 4, 479 (1936).

[2] A. H. Samuel u. J. L. Magee, J. chem. Physics 21, 1080 (1953).

[3] A. Chapiro: Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience, New York 1962.

3. Tieftemperatur-Polymerisation

1957 wies *Magat* auf den scheinbaren Widerspruch hin, daß ionisierende Strahlung offenbar keine ionische Polymerisation einleiten könne^[4]. Er bestreit, daß der Ladungsausgleich der Elektronen in nur 10^{-13} sec abgeschlossen sein soll, besonders wenn das System bei tiefer Temperatur bestrahlt wird. Unter Benutzung des Platzman - Frohlich - Modells^[5,6] berechnete er, daß eine Abkühlung von 300 auf 100 °K den Abstand zwischen einem Ion und seinem thermatisierten Elektron um den Faktor 30 vergrößert. Die dadurch erhöhte Lebensdauer der Ionen sollte für ein Kettenwachstum ausreichen.

Etwa gleichzeitig wurde die strahleninduzierte kationische Polymerisation von Isobuten bei tiefer Temperatur entdeckt^[7]. Viele Beobachtungen und Experimente sprachen für einen Ionenmechanismus, so die lineare Abhängigkeit von der Dosisleistung^[8], ionische Copolymerisationen^[9, 10] und die Hemmung durch Diisobuten^[11] (das auch die konventionelle Ionenreaktion hemmt). Obwohl Untersuchungen mit anderen Radikalfängern zu gewissen Widersprüchen führten (z. B. Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Benzochinon^[12]), ließen sich doch alle Ergebnisse mit einem Ionenmechanismus vereinbaren.

Nach *Magat* sollte ferner die Gegenwart elektrophiler Lösungsmittel und/oder fester anorganischer Substanzen einem ionischen Kettenwachstum dienlich sein^[4, 13]. Er betonte damit die Bedeutung von Reaktion (7) (Solvatation des Elektrons durch Monomer- oder Lösungsmittelmoleküle) und wies zugleich auf die Möglichkeit des Elektroneneinfangs durch Fehlstellen im Kristall hin:



Wirklich gelang es mit solchen Kunstgriffen, die Geschwindigkeit (R_p) der Tieftemperaturpolymerisation von Isobuten zu erhöhen^[3], wobei sich ein Zusatz von Zinkoxid als besonders günstig erwies^[14, 15].

- [4] *M. Magat*, Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 141 (1957).
- [5] *R. L. Platzman* u. *H. Frohlich*, Physic. Rev. 92, 1151 (1953).
- [6] *R. L. Platzman*: Basic Mechanisms in Radiobiology. Nat. Res. Council Publication 305, Washington 1953, S. 22.
- [7] *W. H. T. Davison*, *S. H. Pinner* u. *R. Worrall*, Chem. and Ind. 1957, 1274.
- [8] *W. H. T. Davison*, *S. H. Pinner* u. *R. Worrall*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 252, 187 (1959).
- [9] *A. P. Sheinker* et al., Doklady Akad. Nauk SSSR 124, 632 (1959).
- [10] *A. D. Abkin*, *A. P. Sheinker* u. *L. P. Mezhirova*, Russ. J. phys. Chem. (engl. Übersetzung von Z. fiz. Chim.) 33, 2636 (1959).
- [11] *C. P. Brown* u. *A. R. Mathieson*, J. chem. Soc. (London) 1959, 3612.
- [12] *E. Collinson*, *F. S. Dainton* u. *H. A. Gillis*, J. physic. Chem. 63, 909 (1959).
- [13] *M. Magat*, Makromolekulare Chem. 35, 159 (1960).
- [14] *R. Worrall* u. *A. Charlesby*, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 4, 84 (1959).
- [15] *R. Worrall* u. *S. H. Pinner*, J. Polymer Sci. 34, 229 (1959).

Ähnliche Resultate ergaben sich für Styrol. Wenn Styrol z. B. bei -78°C in Dichlormethan^[16, 18], Chloräthan^[9] sowie 1,1- und 1,2-Dichloräthan bestrahlt wurde, polymerisierte es rasch^[17]. Die Polymerisationsgeschwindigkeit war der Dosisleistung direkt proportional ($R_p \propto \text{Dosisleistung}^{1.0}$), und die Gegenwart von Sauerstoff oder Benzochinon beeinflußte die Reaktion nicht^[17, 18]. Dagegen wurde die Reaktion durch feste Zusätze wie Silicium- oder Zinkoxid beschleunigt^[19].

Seit diesen Entdeckungen sind mit der gleichen Methode etwa 50 Monomere ionisch polymerisiert und copolymerisiert worden, wobei man sich meistens mit der Feststellung begnügte, daß eine ionische Polymerisation eingeleitet werden kann. So begegnet man in der Literatur häufig der Bemerkung, daß „das Monomere X bei tiefer Temperatur in flüssiger Phase über einen Ionenmechanismus polymerisiert, daß aber der normale Radikalmechanismus bei Raumtemperatur überwiegt“. Typisch für ein solches Verhalten ist ein

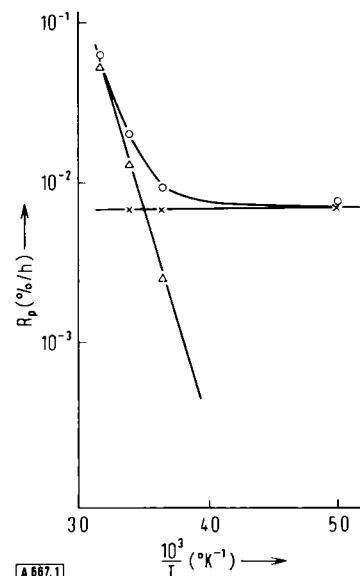


Abb. 1. Strahleninduzierte Polymerisation von Isopren [20]. Radikalische und ionische Beiträge zur Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) unterschieden: \times = Versuche mit DPPH; \circ = Versuche ohne DPPH; Δ = Versuche mit Pyridin. In diesem System ist die radikalische schneller als die ionische Polymerisation.

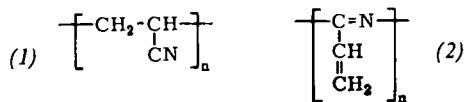
aus zwei Abschnitten bestehendes Arrhenius-Diagramm (vgl. Abb. 1). Unterschiede der Copolymerisationsparameter bei -78 , -40 und 0°C werden ebenfalls häufig zur Illustration herangezogen (vgl. Tabelle 1). Von wenigen Ausnahmen abgesehen, liegen keine eingehenden kinetischen Untersuchungen vor.

- [16] *S. Okamura* u. *S. Futami*, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 8, 46 (1960).
- [17] *A. Chapiro* u. *V. Stannett*, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 56, 830 (1959).
- [18] *S. Okamura*, *T. Higashimura* u. *S. Futami*, Isotopes and Radiation (Japan) 1, 216 (1958).
- [19] *A. Charlesby*, Vortrag auf der Miller-Konferenz, North Wales 1961.
- [20] *Y. Tabata*, *R. Shimozawa* u. *S. Hitoshi*, J. Polymer Sci. 54, 201 (1961).

Tabelle 1. Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren bei der Copolymerisation von Isobuten (r_1) und Vinylidenchlorid (r_2).

T (°C)	r_1	r_2
-78	25	0
-40	1,27	0,21
0	0,03	1,3

Bei der γ -Bestrahlung des neuartigen Systems Acrylnitril in flüssigem Äthylen bei -78°C ^[21, 22] wurde ein Maximum von R_p bei der höchsten Acrylnitrilkonzentration gefunden; die Reaktion ließ sich durch Radikalfänger wie Pyrogallol vollständig unterdrücken. Das IR-Spektrum des entstehenden Polymeren deutet auf eine Reaktion über die Vinylgruppe wie in (1). Die Reaktionsgeschwindigkeit läuft bei äquimolarer



Konzentration der Monomeren durch ein Minimum und erreicht bei einer sehr niedrigen Acrylnitrilkonzentration ein zweites Maximum. In diesem Bereich hat Pyrogallol keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktion; das Acrylnitril polymerisiert hier über die Nitrilgruppe unter Bildung von (2). Die Art des Einflusses, den Äthylen auf die Reaktion ausübt, ist noch nicht geklärt, doch begünstigt seine Anwesenheit offensichtlich einen Wechsel des Reaktionsmechanismus. Man nimmt an, daß bei niedrigen Acrylnitrilkonzentrationen die Reaktion nach einem Anionenmechanismus verläuft. Mit steigender Konzentration treten die Merkmale eines Radikalmechanismus hervor.

Trotz der Überlegungen von *Magat* nahmen viele Autoren an, daß den am Kettenwachstum beteiligten Ionen in diesen Systemen – wie bei einer normalen katalytischen Polymerisation – irgendwelche Gegenionen zugeordnet sein müßten. *Geymer* vermutet jedoch, daß freie Ionen beteiligt sind^[23]. Er weist darauf hin, daß ein Ionenpaar, bestehend aus einem Carboniumion und einem Elektron, durch quantenmechanisches Tunneln sehr schnell neutralisiert sein müßte. Es ist dann nicht denkbar, daß die Lebensdauer eines solchen Paars einen mittleren Polymerisationsgrad \overline{DP} von 10^5 ermöglicht, wie es für Isobuten beobachtet worden ist^[8]. Überdies handelt es sich um eine irreversible Reaktion, da die Neutralisation eines polymeren Carboniumions eine Energie von etwa 5 eV freisetzt.

In einer anderen Arbeit wurde der Einfluß eines starken elektrischen Feldes auf die kationische Tieftemperatur-Polymerisation von Styrol in Dichlormethan untersucht^[24]. R_p wird durch das elektrische Feld vergrößert, \overline{DP} ändert sich nicht, was auf eine erhöhte Anzahl von „Polymerisationskeimen“ zu deuten schien. Dies wurde durch die Annahme eines Ionenmechanismus gedeutet, bei dem die Anzahl der stabilen wachsenden Carboniumionen wegen der vergleichsweise großen Wanderungsgeschwindigkeit der (solvatisierten) Elektronen zur Anode erhöht ist. Die strahleninduzierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Isopropylamin und von Acrylnitril in Triäthylamin (bei -78°C) wird dagegen im elektrischen Feld gehemmt. Da die Bildung propagationsfähiger Anionen von der Solvatation der Elektronen abhängt, bestätigt dieses Ergebnis die Annahme, daß weniger Elektronen für die Reaktion zur Verfügung stehen. Diese Arbeiten haben weitere Hinweise auf die Existenz von

[21] Y. Tabata, K. Hara u. H. Sobue, J. Polymer Sci., Part A 2, 4077 (1964).

[22] Y. Tabata u. H. Sobue, Ann. Rep. JARRP (Jap. Assoc. Radiat. Res. on Polymers) 2, 303 (1960).

[23] D. O. Geymer, Polymer Preprints 5, Nr. 2, 942 (1964).

[24] M. Sakamoto, K. Hayashi u. S. Okamura, Ann. Rep. JARRP (Jap. Assoc. Radiat. Res. on Polymers) 5, (1963–1964), AEC-tr- 6565, S. 199.

Ionen bei der Strahlenpolymerisation liefert. Aus späteren Leitfähigkeitsmessungen wurde zudem geschlossen, daß die Lebensdauer des Styrylkations in obigem System zwischen 10^{-1} und 10^{-2} sec beträgt, was durchaus für eine Reaktion mit großer Kettenlänge ausreicht^[25].

Bei Untersuchungen über die Wirkungsweise fester Zusätze wurde gefunden, daß die Leitfähigkeit von Zinkoxid während der Bestrahlung zunimmt, wenn Isobuten an seiner Oberfläche adsorbiert ist^[26]. Dies wird auf die Bildung positiver „Löcher“ im Zinkoxid durch die Bestrahlung zurückgeführt. Die Löcher können nach dem Halbleitermechanismus an die Festkörperoberfläche wandern und dort den Isobutenmolekülen Elektronen entziehen. Im Gegensatz dazu nimmt *Charlesby* an, daß die Carboniumionen in der flüssigen Phase entstehen und erst durch Adsorption an der Zinkoxidoberfläche zu Wachstumsstellen werden^[27]. Drittens gibt es noch die ursprünglich von *Magat* angenommene Möglichkeit des Elektroneneinfangs durch das Zinkoxid.

Interessanterweise bewirkt ein Zusatz von Nickeloxid oder Magnesiumoxid (beide wie Zinkoxid p-Halbleiter) eine erhebliche Zunahme der Geschwindigkeit R_p der anionischen Tieftemperatur-Polymerisation von Methylmethacrylat und Acrylnitril^[28]. Außerdem wird die Geschwindigkeit der Copolymerisation von Acrylnitril mit Methylmethacrylat bei -50°C durch Zusatz von Magnesiumoxid um eine Größenordnung erhöht. Zur Erklärung dieser Resultate bedarf es noch einer anderen Hypothese über die Wirkungsweise von festen Zusätzen.

Wie nicht anders zu erwarten, hängen die Ergebnisse ionischer Polymerisationsreaktionen vom Lösungsmittel ab. So ist die Geschwindigkeit der Acrylnitril-Polymerisation in Elektronendonoren viel höher als in -acceptoren^[29]. Nicht immer sind aber die Verhältnisse so leicht überschaubar. Beispielsweise liefert ein äquimolares Ausgangsgemisch von Styrol und Methylmethacrylat in Bromäthan ein äquimolares Copolymeres, während in Dichlormethan ein Polymeres mit 91 Mol-% Styrol erhalten wurde^[30]. Die Copolymerisation von Formaldehyd mit Styrol gelingt ohne Lösungsmittel und in Dichlormethan, dagegen wird in Diäthyläther nur die Homopolymerisation des Formaldehyds beobachtet^[31].

4. Ultrareine Systeme

Für die in Abschnitt 3. erwähnten ionischen Polymerisationen wurden ohne Ausnahme extreme Bedingungen gewählt: Die Versuche wurden bei sehr tiefer

[25] I. Sakurada, N. Ise u. S. Kawabata, Makromolekulare Chem. 97, 17 (1966).

[26] T. I. Barry u. K. Klier, Discuss. Faraday Soc. 31, 219 (1961).

[27] A. Charlesby u. J. Morries, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 273, 387 (1963).

[28] L. P. Mezhirova, A. P. Sheinker u. A. D. Abkin, Doklady Akad. Nauk SSSR 158, 1159 (1964).

[29] A. D. Abkin, A. P. Sheinker, L. P. Tolstoukhova in *J. Dobo u. P. Hedvig: Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. Akademiai Kiado, Budapest 1967, S. 463ff.

[30] Y. Tsuda, J. Polymer Sci. 54, 193 (1961).

[31] Y. P. Castille u. V. Stannett, J. Polymer Sci., Part A-1, 4, 2063 (1966).

Temperatur (um den Ionenmechanismus gegenüber dem Radikalmechanismus zu begünstigen) und manchmal mit zugesetzter zweiter Phase (als Elektronenfalle) oder einer homogen verteilten zweiten Komponente hoher Dielektrizitätskonstante (zur Stabilisierung der Ionen) durchgeführt. Für normale Temperaturen galt das radikalische Wachstum als gesichert.

Selbst diese Regel wurde aber 1960 durch eine Entdeckung im Brookhaven National Laboratory umgestoßen. Um sehr reines Polystyrol zu gewinnen, wendete *Metz* die katalysatorfreie Darstellung durch Bestrahlung an. Insbesondere wurde dabei für extreme Reinheit und Trockenheit des Monomeren gesorgt. Die anschließende Polymerisation zeigte überraschenderweise bei Raumtemperatur die Merkmale eines Ionenmechanismus: vergrößerte Reaktionsgeschwindigkeit (bis zu 30-mal größer als bei der entsprechenden Radikalpolymerisation), Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Dosisleistung und äußerste Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, besonders Spuren von Wasser^[32, 33].

Anfang der Sechzigerjahre untersuchten unabhängig voneinander *Metz*^[34], *Williams*^[35, 36, 38] und *Hirota*^[37] reines, wasserfreies α -Methylstyrol, für dessen Polymerisation stets ein Ionenmechanismus angenommen worden war. Bestrahlung bei Raumtemperatur hatte in einer stets sehr langsam Reaktion zur Bildung von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht geführt. Bei extrem reinem Material stieg die Geschwindigkeit jedoch beträchtlich an, und es bildete sich ein Polymeres mit sehr viel höherem Molekulargewicht.

Weitere Entwicklungen gelangen erst in den beiden letzten Jahren, vor allem durch die Schulen von *Metz*, *Williams* und *Okamura*. Die gründlichsten Untersuchungen galten auch weiterhin dem Styrol^[39–46, 60], jedoch ist auch für andere hochreine Monomere die ionische Polymerisation bei Raumtemperatur nachge-

- [32] C. L. Johnson u. D. J. Metz, *Polymer Preprints* 4, 440 (1963).
- [33] D. J. Metz, *Trans. Amer. nuclear. Soc.* 7, 313 (1964).
- [34] C. G. Baumann u. D. J. Metz, *J. Polymer Sci.* 62, 141 (1962).
- [35] T. H. Bates, J. V. F. Best u. T. F. Williams, *Nature* (London) 188, 469 (1960).
- [36] T. H. Bates, J. V. F. Best u. T. F. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 58, 192 (1962).
- [37] K. Hirota u. F. Takemura, *Bull. chem. Soc. Japan* 35, 1037 (1962).
- [38] T. H. Bates, J. V. F. Best u. F. Williams, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 1531.
- [39] K. Ueno, K. Hayashi u. S. Okamura, *J. Polymer Sci., Part B* 3, 363 (1965).
- [40] R. C. Potter, C. L. Johnson, D. J. Metz u. R. H. Bretton, *J. Polymer Sci., Part A-1* 4, 419 (1966).
- [41] R. C. Potter, R. H. Bretton u. D. J. Metz, *J. Polymer Sci., Part A-1* 4, 2295 (1966).
- [42] R. C. Potter, *Dissertation*, Yale University, 1966.
- [43] D. J. Metz, C. L. Johnson u. R. C. Potter, *Abstracts of Papers, 151. Meeting Amer. Chem. Soc. G* 42, März 1966.
- [44] R. C. Potter, R. H. Bretton u. D. J. Metz, *J. Polymer Sci.*, im Druck.
- [45] R. C. Potter u. D. J. Metz, vorgetragen vor der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Köln, Mai 1967.
- [46] K. Ueno, K. Hayashi u. S. Okamura, *Polymer (London)* 7, 43 (1966).

wiesen worden, so für β -Pinen^[35, 36, 38], Isobutylvinyläther^[47], 1,2-Epoxyhexan^[48, 67], Nitroäthylen^[49, 51] und geschmolzenes Trioxan^[50, 66].

4.1. Reinigungsverfahren

Alle Verfahren zur Bereitung ultrareiner Monomere haben vier Schritte gemeinsam, die im Vakuum ausgeführt werden müssen: Destillation des Monomeren; Ausheizen der Apparaturen; Entgasen des Monomeren; Behandeln des Monomeren mit Trocknungsmitteln wie aktiviertem Silicagel, Na/K-Legierung oder Bariumoxid. Wie für eine ionische Polymerisation nicht anders zu erwarten, liefern diese Maßnahmen nicht immer reproduzierbare Resultate. Bei Styrol und α -Methylstyrol gelang es jedoch schließlich, reproduzierbare Werte zu erhalten^[41–45, 60]. Es ist bemerkenswert, daß Styrol nach dieser Vorbehandlung bei 0 °C unter ^{60}Co - γ -Bestrahlung von 1 Megarad/h mit einer Geschwindigkeit von 940 %/h polymerisiert, verglichen mit 0,2 %/h für den klassischen Radikalmechanismus bei gleichen Bedingungen (vgl. Abb. 2).

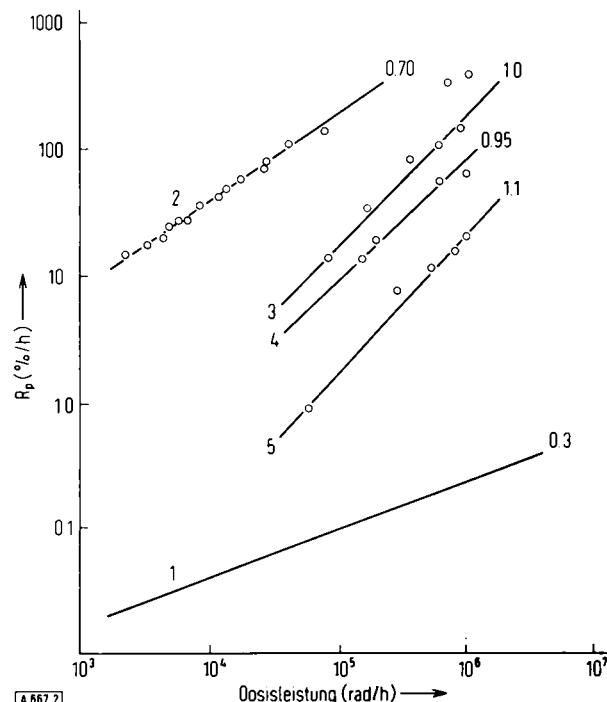


Abb. 2. γ -Induzierte Polymerisation von Styrol bei 0 °C. Kurve 1: die klassische Radikalkettenpolymerisation zeigt eine Abhängigkeit nach dem Wurzelgesetz (ber.); Kurve 2: reproduzierbare Ergebnisse aus vier unabhängigen Dilatometermessungen [41]; Kurven 3–5: erste nicht reproduzierbare Ergebnisse aus drei unabhängigen Dilatometermessungen [40]. Rechts neben den Kurven stehen die Exponenten α der Beziehung $R_p \sim D^\alpha$.

- [47] M. A. Bonin, M. S. Calvert, W. L. Miller u. F. Williams, *J. Polymer Sci., Part B* 2, 143 (1964).
- [48] D. Cordischi, M. Lenzi u. A. Mele, *J. Polymer Sci., Part A-3* 3, 342 (1965).
- [49] H. Yamaoka, F. Williams u. K. Hayashi, *Trans. Faraday Soc.* 63, 376 (1967).
- [50] K. Ueno, K. Hayashi u. S. Okamura, vorgetragen auf der ersten gemeinsamen Japanisch-Amerikanischen Konferenz für Strahlen-Polymerisation, Honolulu, Mai 1966.
- [51] D. Vofsi u. A. Katchalsky, *Ric. sci.*, Parte II, Sez. B 25, 165 (1955).

4.2. Hinweise auf Ionenbildung

Worauf ist es zurückzuführen, daß derart aktive Ionen entstehen? Ganz sicher zwingt die Entdeckung des hydratisierten Elektrons^[52, 53] zu einer erneuten Betrachtung über die Bedeutung der Solvatation von Elektronen. Die Bildung hydratisierter Elektronen bei der Radiolyse von Wasser zeigt, daß einige Elektronen nicht nur dem sofortigen Wiedereinfang (Gl. (6)) entgehen, sondern sogar während der Thermalisierung solvatisiert werden können (Gl. (7)).

Weitere Hinweise auf eine Ladungstrennung fanden *Allen et al.*^[54, 55] bei Bestrahlungsversuchen in Medien niedriger Dielektrizitätskonstante. Die Ausbeuten an freien Ionen wurden aus den Ionenbeweglichkeiten und der mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen induzierten Leitfähigkeit nichtleitender Flüssigkeiten ermittelt. Obwohl die Ausbeuten der Reaktionen (1), (4) und (7) klein sind, dürfen sie doch nicht wie früher vernachlässigt werden. Beispielsweise wurde für Hexan „normaler“ Reinheit bei 23 °C eine Ausbeute von 0,10 Ionenpaaren pro 100 eV absorbiert Strahlung gefunden^[54]. Daraus wurde berechnet, daß ein Elektron von 57 eV im Durchschnitt eine Entfernung von 87 Å von seinem Mutterion zurücklegen kann^[55]. Zuvor war die Reichweite eines solchen Elektrons zu nur 9 Å geschätzt worden^[56]. Da die Dielektrizitätskonstanten von Hexan und vielen Monomeren ähnlich sind, wird man auch bei anderen bestrahlten Monomeren mit einer zwar kleinen, aber meßbaren Ausbeute an Ionen rechnen dürfen. Tatsächlich ist für die ionische Tieftemperatur-Polymerisation von Cyclopentadien (wiederum ein System „normaler“ Reinheit) eine Ausbeute von 0,2 Ionenpaaren pro 100 eV nachgewiesen worden^[57]. Offenbar ist also der ionische Anteil an der Polymerisation „normal“-reiner Monomeren nur deshalb übersehen worden, weil das Kettenwachstum durch Absangen der Ionen mit Wasser und anderen Begleitsubstanzen bereits im Anfangsstadium z. T. unter Bildung von Oligomeren unterbunden wird. Nach der Desaktivierung der Ionen wird die Polymerisation nur noch durch Radikale (Reaktion (8)) ausgelöst. Mit abnehmendem Wassergehalt sollte demnach der Anteil der Ionen an der Gesamtpolymerisation zunehmen.

4.3. Der Einfluß von Wasser

Schon die ersten Trocknungs- und Reinigungsversuche von *Metz* führten bei Styrol zu einer etwa zehnmal schnelleren Polymerisation als nach einem Radikal-

[52] E. J. Hart u. J. W. Boag, J. Amer. chem. Soc. 84, 4090 (1962).

[53] J. P. Keene, Nature (London) 197, 47 (1963).

[54] A. Hummel u. A. O. Allen, J. chem. Physics 44, 3426 (1966).

[55] A. Hummel, A. O. Allen u. F. H. Watson, J. chem. Physics 44, 3431 (1966).

[56] J. L. Magee, K. Funabashi u. A. Mozumder, US AEC Document No. COO-38-378 (1964).

[57] W. R. Busler, D. H. Martin u. F. Williams, Discuss. Faraday Soc. 36, 102 (1963).

kalmechanismus zu erwarten gewesen wäre. Spätere Arbeiten von *Metz*^[40] und *Okamura*^[39] ermöglichen eine Steigerung um etwa zwei Größenordnungen. *Metz* et al. erreichten schließlich reproduzierbare Reaktionsgeschwindigkeiten, die im untersuchten Bereich der Dosisleistung einer Erhöhung um ungefähr drei Größenordnungen entsprechen^[41]. Von beiden Arbeitsgruppen ist zweifelsfrei nachgewiesen worden, daß bei Zufuhr kleiner Feuchtigkeitsmengen in das Reaktionssystem die Polymerisationsgeschwindigkeit sofort auf das „Radikal-Niveau“ zurückfällt^[43, 46].

Es mag im Hinblick auf diese Befunde paradox erscheinen, daß bei vielen herkömmlichen kationischen Polymerisationen ohne die Gegenwart von Wasser als Cokatalysator keine Reaktion zustandekommt. In einem hochreinen Monomersystem ist aber kein chemischer Katalysator vorhanden, mit dem das Wasser einen aktiven Komplex bilden könnte:



so daß die hochpolaren Wassermoleküle alle als Ionenfänger wirken können. Diese Reaktion könnte bei Carboniumionen nach *Pinner* in der Abspaltung eines Protons unter Bildung eines hydratisierten Hydrooniumions ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{n H}_2\text{O}$) bestehen^[61], einer Reaktion, die aus thermodynamischer Sicht spontan eintreten sollte. Wie immer dieser Prozeß geartet ist, er muß unter Regenerierung von Wasser verlaufen, weil niemals eine Beschleunigung der Reaktion als Folge abnehmenden Wassergehalts beobachtet worden ist. Da die Regeneration von Wasser einen entscheidenden Einfluß auf die Polymerisation hat, muß sie im Reaktionsschema berücksichtigt werden. Sie soll mangels weiterer Daten für ein Monomerion als



(Hydratationswasser nicht ausgeschrieben) formuliert werden. Eine analoge Gleichung gilt für die Reaktion eines Polymerkations mit Wasser.

Das Maximum der Wasserkonzentration, bei der noch ein Ionenmechanismus nachweisbar ist, konnte bislang nicht zuverlässig bestimmt werden. *Okamura* hat quantitative Messungen versucht^[46], wobei er jedoch bei der kontrollierten Wasserzugabe die Adsorption auf der zuvor ausgeheizten Glasoberfläche der Apparatur nicht berücksichtigte. Es ist aber bekannt, daß die kritische Wasserkonzentration unterhalb der Nachweigrenze der Karl-Fischer-Analyse (5 ppm) liegt^[58]. Die maximal noch verträgliche Wasserkonzentration kann durchaus im Bereich $1:10^9$ liegen.

Nach *Williams* trägt zur ionischen Tieftemperatur-Polymerisation möglicherweise eine verminderte Aktivität des Wassers bei^[59], das unter diesen Bedingungen stärker assoziiert sein kann. Auch ist es möglich, daß die Effekte beim Zusatz „elektronenfanger“ Substanzen letztlich nur auf die adsorbierenden Eigenschaften dieser Substanzen zurückgehen. Anders ausgedrückt: die Tieftemperatur-Polymerisation verlief ionisch, weil sich Reaktion (12) nur teilweise auswirken konnte.

[58] D. J. Metz, unveröffentlicht.

[59] F. Williams, vorgetragen auf der 7. Japanischen Konferenz für Radioisotope (Mai 1966); USAEC Document No. ORO-2698-21.

4.4. Radikale in ultrareinen Systemen

Wird die Rolle der Radikale bei der Bestrahlung eines Monomeren durch Entfernung der Verunreinigungen beeinflußt? (Vorausgesetzt natürlich, daß das Monomere eine strahleninduzierte Radikalpolymerisation überhaupt eingehen kann.) *A priori* würde man annehmen, daß der ionische Anteil dem radikalischen einfach überlagert ist. Die erhöhte Reinheit führt also lediglich zum Auftreten ionischer Teilchen, hätte aber keinen Einfluß auf die normale Bildung freier Radikale. Dies würde jedoch bedeuten, daß es in einer Darstellung von R_p gegen I am Schnittpunkt der klassischen Kurve für die radikalinduzierte Polymerisation mit der Kurve für die ioneninduzierte Polymerisation eine kritische Dosisleistung geben müßte, unterhalb derer sich das System nur radikalisch verhielte. Mindestens für Styrol gibt es einige Daten, die diese Vorstellung widerlegen [41].

Es wurde eine Probe von einem solchen Reinheitsgrad hergestellt, daß sie im Dilatometer gerade eine geringfügige Abweichung ($R_p \sim I^{0.6}$) von der wurzelproportionalen Beziehung zeigte, was auf einen wenn auch kleinen ionischen Beitrag deutete. Bei Geschwindigkeiten unterhalb des Schnittpunktes der Kurven kehrte das System nicht plötzlich zur Wurzelabhängigkeit ($R_p \sim I^{0.5}$) zurück, sondern blieb vielmehr konstant. Dies kann nur mit einem verminderten Radikalanteil gedeutet werden. Die meisten der in einem „feuchten“ System zunächst gebildeten Styrylkationen wandeln sich schließlich in Radikale um (Reaktion (6), gefolgt von (8)) oder werden über Reaktion (12) inaktiviert. Wenn also polymerisationsfähige Ionen in einem „trockenen“ System stabilisiert werden, ergibt sich insgesamt ein Verlust an potentiellen freien Radikalen.

4.5. Polymerionen

Aus dem bereits Gesagten geht hervor, daß in den Systemen freie Ionen wirken und nicht etwa die in herkömmlichen ionischen Systemen vorherrschenden Ionenpaare. Ein weiterer experimenteller Hinweis darauf ist die Beobachtung, daß die für die strahlenchemischen Ionenreaktionen bisher ermittelten Wachstums-Geschwindigkeitskonstanten sehr viel höher als die der entsprechenden katalytischen Ionenreaktion sind [62]. Die Vorstellung, daß ein freies Ion reaktiver als ein gepaartes Ion ist, entspricht nicht nur der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern wird auch durch die Arbeiten von Szwarc über das „lebende“ Polystyrol bestätigt [63].

Im allgemeinen nimmt man an, daß es sich um positiv geladene ionische Spezies handelt; eine Entscheidung zwischen Carboniumionen und Carbonium-Radikal-Ionen war bisher jedoch nicht möglich. Eine Ausnahme

- [60] D. J. Metz, *Advances Chem. Ser.* 66, 170 (1967).
- [61] S. H. Pinner in P. H. Plesch: *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, London 1963, S. 613ff.
- [62] F. Williams [50].
- [63] D. R. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid u. M. Szwarc, *Polymer* (London) 5, 54 (1964); *J. physic. Chem.* 69, 612 (1965).

bildet die Strahlenpolymerisation von ultrareinem Nitroäthylen bei Raumtemperatur, für die ein Anionenmechanismus angenommen wird [49, 51]. Dies ist angesichts der bekannten Polymerisierbarkeit dieses Monomeren durch basische Reagentien nicht überraschend. Außerdem ist gezeigt worden, daß Nitroäthylen bei tiefer Temperatur ebenfalls anionisch polymerisiert [68].

Eine interessante Ausnahme zum „kationischen status quo“ bildet vielleicht auch das Styrol. Beobachtungen wie die Reaktionshemmung durch Ammoniak [39], die Beziehungen $R_p \sim I^{1.0}$ [33, 40] und $\overline{DP} \sim I^0$ [43, 44], das Copolymerisationsverhalten (vgl. Abb. 3) [46] sowie

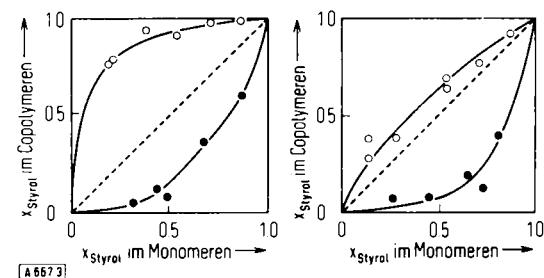


Abb. 3. a) Copolymerisation von Styrol und Isobutylvinyläther; Temperatur 30 °C, Dosisleistung 3800 rad/min, \circ = normale Reinheit, $r_1(\text{St}) = 17,0 \pm 8,0$, $r_2(\text{VÄ}) = 0,1 \pm 0,1$; \bullet = wasserfrei, $r_1(\text{St}) = 0,3 \pm 0,3$, $r_2(\text{VÄ}) = 10,0 \pm 4,0$ [46]. b) Copolymerisation von Styrol und α -Methylstyrol, Temperatur 30 °C, Dosisleistung 3800 rad/min, \circ = normale Reinheit, $r_1(\text{St}) = 2,2 \pm 0,2$, $r_2(\alpha\text{MST}) = 0,6 \pm 0,2$; \bullet = wasserfrei, $r_1(\text{St}) = 0,25 \pm 0,25$, $r_2(\alpha\text{MST}) = 8,5 \pm 4,0$ [46].

frühere Ergebnisse über die Tieftemperatur-Polymerisation sprechen für einen einfachen kationischen Mechanismus. Bei den höchsten Polymerisationsgeschwindigkeiten des Styrols wurde nun aber die Beziehung $R_p \sim I^{0,70}$ gefunden (vgl. Abb. 2). Bei diesen Geschwindigkeiten (anders ausgedrückt: bei diesem Reinheitsgrad) können Spezies auftreten, die ungewöhnlich empfindlich gegen jede protonische Verunreinigung wie Wasser sind. Das Styrolanion ist eine solche Spezies. Ferner besteht bei einem Nebeneinander von kationischem und anionischem Wachstum die Möglichkeit zum Abbruch durch Vereinigung entgegengesetzt geladener Polymerionen. Wenn diese bimolekulare Abbruchreaktion in merklichem Ausmaß auftritt, wird eine Wurzelabhängigkeit mit der bereits bestehenden linearen Abhängigkeit konkurrieren. Es sollte ein Exponent zwischen 1,0 und 0,5 auftreten. Diese Vorstellung könnte den beobachteten Wert 0,70 erklären. Ähnlich verhält sich auch α -Methylstyrol [43, 60].

4.6. Einfluß der Temperatur

Mit Ausnahme des sehr gründlich untersuchten Styrols wurde der Einfluß der Temperatur auf die betrachteten Systeme kaum geprüft. Für Styrol in einer Reinheit, die einer Abbruchreaktion erster Ordnung entspricht ($R_p \sim I^{1,0}$), sind parallele Isothermen erhalten worden, die im Arrhenius-Diagramm zu einem geringen negativen Temperaturkoeffizienten E führen ($-1,5 \text{ kcal/mol}$) [43, 44]. Die bei höherer Reinheit größeren R_p -Werte ergeben Isothermen, die niedrigeren

E-Werten entsprechen (z. B. -4 kcal/mol)^[43,44]. E-Werte dieser Größenordnung werden durchaus für ionische Strahlenpolymerisationen erwartet. Interessanterweise haben die für ultrareines Styrol ($R_p \sim 10^{10}$)^[70] erhaltenen Isothermen verschiedene Steigungen und überkreuzen sich also^[43,44]. Dieses Verhalten könnte auf das Erscheinen einer zweiten Spezies zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 4.5.).

Andere Untersuchungen ergaben eine schwach inverse Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades \overline{DP} von der Temperatur^[43,44]; dies ist ebenfalls mit theoretischen Vorstellungen über die strahleninduzierte ionische Polymerisation in Einklang.

4.7. Kettenübertragung

Eine weitere Aussage über die Kinetik dieser Ionen-systeme gewinnt man aus einfachen Berechnungen, nach denen bei der Bestrahlung ultrareiner Monomerer in beträchtlichem Ausmaß Kettenübertragung stattfindet. Es werden außerordentlich große Werte für $G_{(-m)}$ beobachtet^[*]; beispielsweise sind für Styrol $G_{(-m)}$ -Werte der Größenordnung 10^5 typisch (verglichen mit etwa 10^3 für die radikalische Polymerisation). Unter der Annahme eines ionischen Kettenabbruchs und bei völliger Abwesenheit von Kettenübertragung ist die Ausbeute an gestarteten Ketten durch

$$G_i = G_{(-m)} / \overline{DP}$$

gegeben. Da \overline{DP} für Styrol großenordnungsmäßig 10^3 beträgt, ergibt sich $G_i \approx 10^2$. In der Gasphase müssen etwa 32 eV zur Bildung eines Ionenpaares aufgewendet werden, was $G_i \approx 3$ entspricht. In einem kondensierten System sollten die Verhältnisse ähnlich sein; die niedrigen G_i -Werte ($\approx 10^{-1}$) für Cyclopentadien und Hexan wurden in Abschnitt 4.2. erwähnt. Da ein G_i -Wert von 10^2 also nicht vernünftig ist, muß Kettenübertragung angenommen werden. Der G_i -Wert wird bei Kettenübertragung gemäß

$$G_i = [k_t / (k_t + k_{tr})] \cdot [G_{(-m)} / \overline{DP}]$$

mit k_t = Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs und k_{tr} = Geschwindigkeitskonstante der Übertragung auf eine vernünftige Größenordnung reduziert.

4.8. Ultrareine Systeme, Zusammenfassung

Bei Bestrahlung eines ultrareinen Monomeren entstehen sofort freie Ionen, vorwiegend nach den Reaktionen (4) und (7). Wenn die Wasserkonzentration niedrig genug ist, um eine wesentliche Beteiligung von Reaktion (12) auszuschließen, ermöglichen diese Ionen das schnelle Wachstum einiger kinetischer Ketten. Der Abbruch wird überwiegend durch Kettenübertragung

[*] $G_{(-m)}$ ist die Zahl der je 100 eV absorbiertener Energie umgesetzten Monomermoleküle.

auf das Monomere bewirkt. Hierdurch wird R_p konstant gehalten, und es bildet sich ein Produkt mit niedrigem mittlerem Molekulargewicht. Der vergleichsweise seltene Abbruch einer kinetischen Kette durch Neutralisation bestimmt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dosisleistung. Die Zahl der radikalischen Spezies ist unter diesen Bedingungen erniedrigt; außerdem ist das radikalische Wachstum so langsam, daß die freien Radikale keinen wesentlichen Beitrag zur Gesamtpolymerisation leisten. Bei einigen Monomeren, z. B. Styrol, kann das Kettenwachstum gleichzeitig durch Carboniumionen (Gl. (4)), Carbanionen (Gl. (7)) und freie Radikale (Gl. (8)) ausgelöst werden. Die relativen Konzentrationen dieser Spezies werden durch die Reinheit des Systems bestimmt.

Interessant wäre eine erneute Untersuchung der Monomeren, bei denen bislang nur ein Radikalmechanismus beobachtet worden ist oder die durch Bestrahlung überhaupt nicht polymerisiert werden konnten. Auf die Polymerisation von Methylmethacrylat^[44,64] und Acrylnitril^[65] hat die Ultrareinigung bis jetzt noch keinen Einfluß gehabt. Möglicherweise müssen noch rigorosere Trocknungsmethoden angewendet werden, um aus diesen stark polaren Monomeren das Wasser vollständig zu entfernen. Die Ergebnisse von Styrol/Methylmethacrylat-Copolymerisationen scheinen in diese Richtung zu weisen^[64].

Die hauptsächliche Quelle für Verunreinigungen in einem Monomersystem ist das an der Oberfläche der Apparaturen adsorbierte Wasser^[41,46]. Da das gründliche Ausheizen der Apparaturen im Vakuum so viele neue Entwicklungen in der Strahlenpolymerisation ermöglicht hat, sollte man diese Bedingungen auch in anderen Bereichen der Chemie erproben. Untersuchungen über die auf herkömmliche Weise induzierte Polymerisation von ultrareinem Styrol haben jedoch keine umwälzenden Ergebnisse gezeigt (siehe Abb. 4). In einer

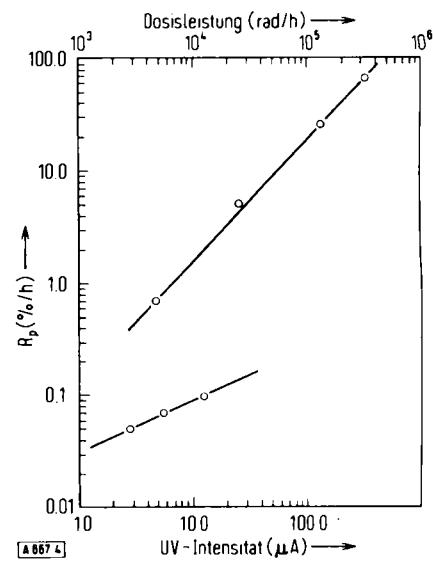


Abb. 4. Styrolpolymerisation bei 0°C . Beide Kurven stammen aus demselben Dilatometer. Obere Kurve: γ -induzierte Polymerisation, Steigung 1,1; untere Kurve: UV-induzierte Polymerisation (relative UV-Intensität mit einer Solarzelle bestimmt), Steigung 0,45 [40].

[64] R. C. Potter u. D. O. Hummel, unveröffentlicht.

[65] J. C. Muller, persönliche Mitteilung 1967.

[66] K. Ueno, H. Tsukamoto, K. Hayashi u. S. Okamura, J. Polymer Sci., Part B 5, 395 (1967).

[67] St. Penczek u. P. Kubiza, Makromolekulare Chem. 97, 225 (1966).

[68] H. Yamaoka, R. Uchida, K. Hayashi u. S. Okamura, 13. Discuss. Meeting of Polymer Sci. Japan, Tokyo 1964.

Dilatometer-Versuchsanordnung wurde bei γ -Bestrahlung die typische ionische Reaktion gefunden, während die Polymerisation bei UV-Licht die Merkmale eines Radikalmechanismus aufwies^[40]; die thermisch induzierte Polymerisation verlief ebenfalls über freie Radikale.

5. Pulsradiolyse

Die Methoden zum Nachweis kurzlebiger Spezies, die nach einem energiereichen Elektronenpuls von Mikrosekundendauer entstehen, sind in den letzten Jahren vervollkommen worden. Die der Blitzlichtphotolyse analoge Pulsradiolyse hat sich bei der Untersuchung angeregter Moleküle, ionischer Teilchen und freier Radikale, wie sie in bestrahlten wässrigen Lösungen und organischen Systemen entstehen, außerordentlich bewährt^[69]. Die Existenz hydratisierter Elektronen wurde erst mit dieser Methode nachgewiesen^[52, 53].

In allen bisher referierten Arbeiten ist das Auftreten von Ionen bei der strahleninduzierten Polymerisation indirekt aus kinetischen Daten erschlossen worden. Durch die Pulsradiolyse konnten direkte Hinweise auf die Existenz von Ionen erhalten werden. 1964 verwendete Burrell^[70] als erster diese Methode zur Untersuchung eines klassischen Beispiels der ionischen Strahlenpolymerisation: Isobuten bei tiefer Temperatur. Es trat eine bei 297 nm absorbierende Spezies auf, die nach einer Reaktion erster Ordnung verschwand. Dieses Teilchen wurde als ein Carboniumion, möglicherweise das Trimethylcarboniumion, identifiziert. Styrol und α -Methylstyrol sind unabhängig voneinander von drei Arbeitsgruppen untersucht worden, die ebenfalls optische Methoden zum Nachweis der kurzlebigen Zwischenprodukte verwendeten. Katayama fand bei der Pulsradiolyse von α -Methylstyrol^[71] ein Teilchen mit Absorptionsmaxima bei 366 und 546 nm, das er dem α -Methylstyrol-Radikalanion zuschrieb. Die Absorption verschwindet nach einem Gesetz erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von $\approx 25 \mu\text{sec}$.

Metz wendete die Pulsradiolyse bei ultrareinem Styrol an^[72]. Das nach einem 15-MeV-Elektronenimpuls von 1 μsec erhaltene Absorptionsspektrum wies auf mindestens drei Spezies hin. Die beiden langlebigen Absorptionen wurden einem Radikal und einem stabilen Reaktionsprodukt zugeordnet. Die dritte Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 370 nm reagierte nach einem Zeitgesetz erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 4 μsec . Diese Spezies war sehr empfindlich gegen Feuchtigkeitsspuren; Sauerstoffzusatz verringerte ebenfalls die Höhe des Absorptionsmaximums. (Es war bereits bekannt, daß Sauerstoff die γ -induzierte Polymerisation von

[69] L. M. Dorfman u. M. L. Matheson in G. Porter: Progress in Reaction Kinetics. Vol. III, Pergamon Press, London 1965, S. 238.

[70] F. J. Burrell, J. physic. Chem. 68, 3885 (1964).

[71] M. Katayama, M. Hatada, K. Hirota, H. Yamayaki u. Y. Ozawa, Bull. chem. Soc. Japan 38, 851 (1965).

[72] D. J. Metz, R. C. Potter u. J. K. Thomas, J. Polymer Sci., Part A-1 5, 877 (1967); J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 87, 37 (1966).

ultrareinem Styrol hemmt^[42, 44].) Die Autoren identifizierten das kurzlebige Teilchen versuchsweise mit dem durch Elektroneneinfang entstandenen Styrol-Radikalanion (Gl. (7)). Wasser und Sauerstoff wirken auf R_p genauso wie auf die 370-nm-Absorptionsbande. Dies bestärkt die Annahme, daß die Polymerisation von ultrareinem Styrol teilweise auf Anionen zurückgeht. Ähnliche Folgerungen sind aus Beobachtungen am α -Methylstyrol gezogen worden^[43, 60].

Etwas beunruhigend ist, daß es bisher nicht gelang, das Styrylkation in „gepulsten“ Systemen nachzuweisen. Seine Anwesenheit wird durch das Prinzip der Ladungsneutralität des gesamten Systems gefordert. Daß es noch nicht gefunden wurde, dürfte vor allem experimentelle Ursachen haben. Es gibt Gründe für die Annahme, daß das Carbonium-Radikal im Bereich von 600 nm absorbiert; dieser Bereich wurde jedoch bisher wenig untersucht^[72]. Endlich besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich die Absorptionen von Carboniumion- und Anion-Radikal überlappen.

Ein schwerwiegender Einwand betrifft die Frage, ob Untersuchungen mit intermittierender Bestrahlung bei hohen Dosisleistungen und Untersuchungen mit kontinuierlicher Bestrahlung bei niedrigen Dosisleistungen ohne weiteres verglichen werden dürfen. Die Frage kann noch nicht abschließend beantwortet werden, doch gibt es wenigstens einen Hinweis darauf, daß möglicherweise beide Male die gleichen kinetischen Prozesse auftreten. Der dilatometrisch bestimmte R_p -Wert für die Polymerisation von ultrareinem Styrol durch wiederholt eingestrahlte Elektronenimpulse stimmt bis auf den Faktor drei mit dem aus den Daten der Abbildung 2 extrapolierten Wert für kontinuierliche Bestrahlung überein – sofern diese sich über mehrere Größenordnungen erstreckende Extrapolation als zulässig angesehen werden kann^[76].

Schneider hat die Pulsradiolyse auf Monomere angewendet, die ohne besondere Vorkehrungen für die Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren gereinigt worden waren^[73-75]. Aus der Polymerisationsgeschwindigkeit und dem Molekulargewicht des bei repetierender Pulsbestrahlung gebildeten Polymeren ergab sich, daß die Polymerisation unter diesen Bedingungen über Radikale verläuft. Bei der Bestrahlung von Styrol und α -Methylstyrol in Substanz und in Lösungen der Monomeren in Benzol, Cyclohexan, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, aliphatischen Alkoholen und Wasser wurden instabile Spezies beobachtet. Die Absorption des wachsenden Styrolradikals war in allen diesen Lösungen sichtbar, während in den reinen Monomeren sowie in Hexan- und Cyclohexanlösungen noch eine zusätzliche, sehr kurzlebige Absorption bei etwa 390 nm auftrat (Abb. 5). Die für diese Absorption verantwortliche Spezies erwies sich als sehr empfindlich gegenüber Elektronenfängern wie N_2O und Halogenverbindungen; auch Wasser beeinflußte die

[73] C. Schneider u. A. J. Swallow, J. Polymer Sci., Part B 4, 277 (1966).

[74] C. Schneider u. A. J. Swallow in [29], dort S. 471ff.

[75] C. Schneider u. A. J. Swallow, Makromolekulare Chem. 114, 155, 172 (1968).

[76] D. J. Metz, R. C. Potter u. J. K. Thomas, unveröffentlicht.

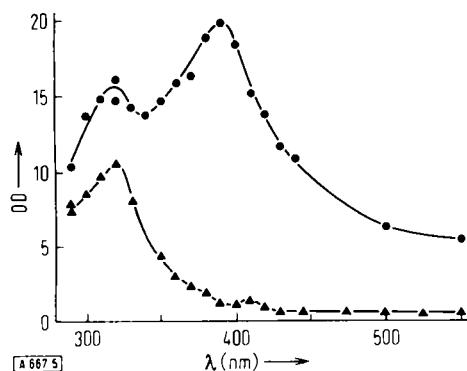


Abb. 5. Absorptionsspektren einer entgasten 10^{-3} M Lösung von Styrol in Cyclohexan. Obere Kurve: unmittelbar nach einem 2 μ sec langen Elektronenimpuls von 4 MeV; untere Kurve: 50 μ sec später. Dosisleistung 5000 rad/Puls. Die Radikalspezies (linkes Maximum) ist stabiler als die ionische Spezies (rechtes Maximum) [75].

Absorption stark. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Metz* verschwand die Spezies nach einer Reaktion zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^{11} mol $^{-1}$ sec $^{-1}$ und einer ersten Halbwertszeit von 3 μ sec. Aus dem Verhalten gegenüber Zusätzen und der hohen Zerfallskonstante wurde in Übereinstimmung mit *Katayama* und *Metz* gefolgert, daß die 390-nm-Absorption auf das Styrol- bzw. α -Methylstyrol-Radikalanion zurückgeht. Es scheint Hinweise dafür zu geben, daß hier das Kation im gleichen Wellenlängenbereich wie das Anion absorbiert. Die Intensität der Absorption bei 390 nm nahm nach Zugabe einer kleinen Menge n-Butylamin zu einer verdünnten Lösung von Styrol in Cyclohexan um 30% ab^[77]. In den Lösungen des Monomeren in aliphatischen Alkoholen und Wasser reagiert das solvatisierte Elektron wieder mit dem Monomeren unter Bildung des Styrolanions, aber infolge der schnellen Protonierung wird keine Absorption bei 390 nm beobachtet. Diese Resultate bestätigen die Vorstellung, daß wahrscheinlich bei jeder Bestrahlung Ionen in beträchtlicher Anzahl entstehen, unabhängig vom Reinheitsgrad des Monomeren, daß aber eine erfolgreiche Beteiligung dieser Ionen am Polymerisationsgeschehen extreme Reinheit voraussetzt.

Auch wenn manche mit der Pulsradiolyse erhaltenen Resultate noch unsicher oder sogar widersprüchlich sind, so geht aus ihnen doch hervor, daß diese Methode direkte Informationen über die Beteiligung von Ionen an Polymerisationsprozessen liefern kann. Man darf annehmen, daß die nunmehr zur Verfügung stehende „zweite Generation“ der Impuls-Elektronenbeschleuniger – mit Impulsen im Nanosekundenbereich – zur weiteren Aufklärung der strahleninduzierten ionischen Polymerisation beitragen wird.

6. Polymerisationen im festen Zustand

Diese Arbeit wäre nicht vollständig ohne ein abschließendes Kapitel über die ionische Polymerisation im festen Zustand. Da hinsichtlich der Reaktionsmechanismen viele Unsicherheiten und auch Unstimmigkeiten bestehen, kann dieses Kapitel nur mit einiger Zurückhaltung in Angriff genommen werden. Tatsächlich ist die Strahlenpolymerisation eines der wenigen

[77] C. Schneider u. A. J. Swallow, noch unveröffentlicht.

Forschungsgebiete, bei denen die flüssige Phase besser bekannt ist als die feste Phase.

Schon frühzeitig war man von der Annahme ausgegangen, die Polymerisation fester Monomeren bei tiefer Temperatur müsse durch ionische Spezies eingeleitet werden. Leider hat diese Erwartung die frühe Literatur stark überschattet. Im Gegensatz zur Kinetik in der flüssigen Phase hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, eindeutige Kriterien zur Ermittlung des Mechanismus von Feststoffreaktionen zu finden.

Die üblichen kinetischen Kriterien sind nicht ohne weiteres übertragbar: Diffusionsprozesse haben einen starken Einfluß auf die Reaktion, Inhibitoren sind entweder nur auf der Kristalloberfläche wirksam oder erzeugen Gitterdefekte, und Copolymerisationen sind mit Sicherheit stärker durch die Kristallstruktur als durch die Reaktivität des Monomeren bestimmt. Auch ist es unmöglich, strahleninduzierte und katalytische Feststoffpolymerisation zu vergleichen, weil die Wirkung von Katalysatoren auf die Kristalloberfläche beschränkt ist, während die Bestrahlung in der Probe gleichmäßig verteilte aktive Spezies erzeugt. Aussagen über die Beteiligung von Ionen oder Radikalen an einer strahleninduzierten Feststoffpolymerisation dürfen also nur mit großer Vorsicht formuliert werden. Seit längerem ist bekannt, daß die Kristallstruktur einen entscheidenden Einfluß auf diese Reaktionen hat; jeder postulierte Mechanismus hat spekulativen Charakter, solange dieser morphologische Einfluß nicht besser verstanden wird.

Im Feststoff-Einteilungsschema von *Chapiro*^[78] stehen in der Gruppe II diejenigen Monomeren, die nur im festen Zustand durch Bestrahlung polymerisierbar sind. Dazu zählen 1,3,5-Trioxan^[*], der entsprechende achtgliedrige Ring, Diketen, β -Propiolacton und 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan^[*], die konventionell nur durch kationische Katalysatoren polymerisiert werden können. Bei der Strahlenpolymerisation dieser Monomeren ist der Temperaturkoeffizient klein; es entsteht ein hochkristallines Polymeres, so daß ein kationischer Mechanismus vorgeschlagen worden ist^[79]. Die Annahme wird durch die Ergebnisse von *Naruse* gestützt, wonach bei Trioxan in Gegenwart von Elektronenacceptoren die Reaktionsgeschwindigkeit steigt^[83]. Nach einer neueren Theorie verläuft die Trioxanreaktion jedoch nach einem „radikalinduzierten ionischen Mechanismus“^[54].

Eine weitere Schwierigkeit bei der Interpretation ist durch das Nachpolymerisieren gegeben, das bei festem Trioxan gründlich untersucht wurde^[80]. Wenn Sauerstoff zugegen ist, entstehen bei der Bestrahlung Peroxide, die die Nachpolymerisation einleiten können. In Abwesenheit von Sauerstoff ist die Nachpolymerisation wahrscheinlich auf eingefangene („trapped“) Ionen oder Radikale zurückzuführen. Da jedoch nur wenige Untersuchungen im Vakuum durchgeführt worden sind, ist diese zweite Möglichkeit meistens außer acht gelassen worden.

Andere Untersuchungen haben gezeigt, daß Sauerstoff keinen Effekt auf die Polymerisation während der

[78] A. Chapiro, J. Polymer Sci., Part C 4, 1551 (1963).

[*] Vgl. [66] für die kürzlich entdeckte kationische Strahlenpolymerisation dieser Monomeren im flüssigen Zustand.

[79] S. Okamura, K. Hayashi u. J. Kitanishi, J. Polymer Sci. 53, 925 (1962).

[80] K. Hayashi, H. Ochi u. S. Okamura, J. Polymer Sci., Part A 2, 2929 (1964).

Bestrahlung selbst hat, aber die Geschwindigkeit der Nachpolymerisation stark erhöht (als Folge der erwähnten Bildung von Peroxylradikalen^[79]). Der Temperaturkoeffizient für die Polymerisation während der Bestrahlung beträgt nur 5 kcal/mol, während er für die Nachpolymerisation zu über 40 kcal/mol bestimmt wurde (nahe dem Wert für die Zersetzung von Peroxiden). Außerdem kann die Reaktion durch Radikalfänger wie Hydrochinon gehemmt werden^[82].

Trioxan, das bei tiefer Temperatur bestrahlt wurde, zeigt mit steigender Temperatur Thermolumineszenz, bedingt durch die Freisetzung eingefangener Elektronen. Auch ESR-Messungen lassen vermuten, daß die auslösende Spezies aus einem bei der Bestrahlung gebildeten Radikalion entsteht und daß die Polymerisation über einen kationischen Mechanismus verläuft^[100, 101].

Es besteht also auf diesem Gebiet keine Übereinstimmung. Vor allem ist die Identität der langlebigen Spezies (ca. 10^4 – 10^5 sec^[81]), die an der Nachpolymerisation beteiligt ist, noch rätselhaft.

Ein kationischer Mechanismus ist auch für die Polymerisation von 1,2-Epoxyhexan im festen Zustand vorgeschlagen worden^[84]. In Anwesenheit von Wasser nimmt die Ausbeute stark ab. Auch beim 1,2,3,4-Diepoxybutan scheinen Kationen die Polymerisation auszulösen^[85]. Diese Vorstellung wird durch den niedrigen Temperaturkoeffizienten (0,4 kcal/mol) und eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dosisleistung gestützt.

Für Diene ist ebenfalls ein ionischer Polymerisationsmechanismus angenommen worden, obwohl z. B. Hirschberger beim Isopren freie Radikale beobachtet hat^[86]. Zur Aufklärung dieser Anomalie sind festes Isopren, 1,3-Pentadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei tiefen Temperaturen polymerisiert worden^[98]. Die ESR-spektrometrisch nachgewiesenen Radikale (Bestrahlung mit Elektronen) schienen propagationsfähig und durch Addition eines Alkyradikals an das endständige Kohlenstoffatom der monomeren Diene entstanden zu sein. Um diese Zuordnung zu sichern, wurden mehrere verschiedenartige Radikale durch UV-Bestrahlung erzeugt: Hydroxylradikale aus zugesetztem tert.-Butylhydroperoxid, Methylradikale aus Methyljodid und schließlich Radikale unbestimmter Struktur aus den reinen Monomeren. Keines dieser Radikale wurde jedoch an eine ungesättigte Bindung angelagert. Beim Isopren wurde z. B. ein Wasserstoffatom aus der Methylgruppe abgespalten. Es ist demnach unwahrscheinlich, daß die bei der Elektronenbestrahlung entstehenden Radikale an der Polymerisation teilnehmen. Möglicherweise verläuft die Reaktion über ein Radikalion (3), das mit dem Monomeren weiterreagiert (die Positionen für die positive Ladung und das ungepaarte Elektron sind willkürlich). Nach dieser Vorstellung wächst die Kette am ionischen Ende des Radikalions, während der Radikalteil resonanzstabilisiert und bei tiefer Temperatur inaktiv ist. Ähnlich sind die Vorgänge bei anderen Dienen formuliert worden.

Von einigen Monomeren wird angenommen, daß sie nach anionischen Mechanismen polymerisieren. Zu diesen gehören

[81] M. Sakamoto, I. Ishigaki, M. Kumakura, H. Yanashira, T. Iwai, A. Ito u. K. Hayashi, J. macromolecular Chem. I, 639 (1966).

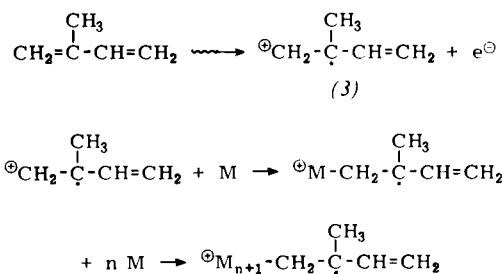
[82] M. S. Akutin, N. S. Tikhomirova u. A. D. Ermolaev, Plastické Massy 12, 12 (1966).

[83] T. Naruse u. M. Haga, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kōgyō Kagaku Zasshi) 69, 527 (1966).

[84] S. Okamura, K. Takakura u. K. Hayashi, Pure appl. Chem. 12, 387 (1966).

[85] C. F. Panish u. D. E. Harmer, J. Polymer Sci., Part A-1 5, 1015 (1967).

[86] A. Hirschberger u. G. Marchal, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 2329 (1964).



Acrylnitril^[87–90] und Methacrylnitril^[91], die beide nicht durch kationische Initiatoren polymerisierbar sind. Der Temperaturkoeffizient beträgt für Acrylnitril 3 kcal/mol, für Methacrylnitril 0,3 kcal/mol. Hardy hat einen anionischen Mechanismus für Cetylmethacrylat vorgeschlagen, obwohl die Reaktion durch Radikalfänger gehemmt wird^[92]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß Methylmethacrylat im festen Zustand praktisch nicht polymerisiert. Dagegen liefern Gemische aus Methylmethacrylat und Paraffinöl große Mengen Polymeres, vermutlich über einen Radikalmechanismus^[99]. Da Cetylmethacrylat seiner langen Seitenkette wegen als Analogon zu einer Methylmethacrylat-Paraffinölmischung angesehen werden kann, muß man einer anionischen Zuordnung mit Vorsicht begegnen.

Abschließend sollen einige neuere Theorien erwähnt werden, die für den Reaktionsmechanismus weder Ionen noch Radikale vorsehen. Tabata nimmt für die Polymerisation von Acrylnitril, Methacrylnitril, Isopren, Butadien und Acetylen einen „elektronischen“ Mechanismus an^[93]. Während die Polymerisation von flüssigem Acetylen über einen kationischen Mechanismus zu einer *cis*-Struktur führt, liefert die Bestrahlung von festem Acetylen ein *trans*-Polymeres^[94]. Dieser Effekt kann mit den üblichen Theorien nicht befriedigend gedeutet werden. Nach dem „elektronischen“ Mechanismus bewirkt die Anregung eines einzelnen Monomerteilchens im kristallinen Zustand eine kollektive Anregung der benachbarten Moleküle; das Polymere entsteht dann „spontan“. Gestützt wird dieser Mechanismus durch die Tatsache, daß viele Feststoffpolymerisationen auffallend kleine Temperaturkoeffizienten haben. Auch ist dieser Mechanismus mit der Beobachtung vereinbar, daß bei tiefer Temperatur die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Kristallstruktur bestimmt wird und daß vielfach stereoreguläre Polymere erhalten wurden.

Ein ähnlicher Mechanismus war zuvor von Semenov^[95] vorgeschlagen und von Barkalov^[96] weiterentwickelt worden. Nach dem „heißen“ Mechanismus von

[87] R. Bevsasson u. R. Marx, J. Polymer Sci. 48, 53 (1960).

[88] Y. Tabata u. H. Sobue, J. Polymer Sci. 43, 459 (1960).

[89] A. Chapiro u. L. Perec, C.R. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C 264, 285 (1967).

[90] A. Chapiro u. M. Inoue, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 64, 338 (1967).

[91] Y. Tabata, E. Oda u. H. Sobue, J. Polymer Sci. 45, 469 (1960).

[92] G. Hardy, K. Nyitrai, G. Kovacz u. N. Fedorova, Acta chim. Acad. Sci. hung. 43, 121 (1965).

[93] K. Oshima u. Y. Tabata, Advances nuclear Sci. Technol. 3, 267 (1966).

[94] Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue u. K. Oshima, Makromolekulare Chem. 76, 89 (1964).

[95] N. N. Semenov, J. Polymer Sci. 55, 563 (1961).

[96] I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. S. Enikolopyan, S. F. Terekhova u. G. M. Trofimova, J. Polymer Sci., Part C 4, 897, 909 (1963).

Semenov greift ein hochangeregtes Monomermolekül ein benachbartes Molekül an, und die Reaktion pflanzt sich durch schrittweise Anregung von Molekül zu Molekül fort. Diese Theorie ist von Barkalov auf die Polymerisation von Acrylnitril, Formaldehyd, Isobuten und Phenylacetylen angewendet worden. Nach Barkalov sollen entlang der Bahnen primärer und sekundärer Elektronen Stoßanregung von Molekülen, Aufstauen von Rotationsschwingungen und Anregung von Molekülschwingungen stattfinden. Diese Spezies sind sehr viel reaktiver als Radikale oder Ionen^[97]. Die Polymerisation könnte in der „heißen“ Zone des „spur“ eines Elektrons beginnen und dann entlang der Bahn des Elektrons oder einer Kristallachse forschreiten. Zunächst sollen dabei metastabile Polymermoleküle entstehen, die anschließend depolymerisieren oder in ein stabiles Polymeres übergehen. Möglicherweise könnte ein Mechanismus dieser Art zur Deutung der Nachpolymerisation herangezogen werden. Die Anwendung von Druck vor der erwarteten Nachpolymerisation von Trioxan unterbindet diese Reaktion vollständig^[102], ein Effekt, der auf die Zerstörung von eingefangenen instabilen Zwischenprodukten, z. B. angeregten Molekülen, zurückgehen könnte.

[97] I. M. Barkalov, V. A. Benderskii u. V. I. Goldanskii in [29], dort S. 593ff.

Theorien dieser Art finden zunehmende Unterstützung und verstärken die Zweifel an den früheren Diskussionen über ionische Mechanismen bei der Polymerisation im festen Zustand. Sollten sich diese Anregungstheorien als im wesentlichen zutreffend erweisen, wird man die Beteiligung von Ionen an Feststoffpolymerisationen überhaupt in Frage stellen müssen.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Stipendien (an M.R. bzw. R.C.P.). R.C.P. möchte auch der Gesellschaft Sigma Chi für finanzielle Unterstützung (RESA Grant-in-Aid of Research) danken. Für ihre wertvolle Hilfe sind wir J. Denaxas und D. Widdershoven sehr zu Dank verbunden.

Eingegangen am 15. Mai 1968 [A 667]
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

- [98] K. Takeda, H. Yoshida, K. Hayashi u. S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, Part A-1 4, 2710 (1966).
- [99] A. Chapiro u. M. Pertessis, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* 61, 991 (1964).
- [100] S. Y. Pshezhetskii, V. A. Kargin, A. T. Kapanehan u. L. F. Rybnykova, *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* 6, 1442 (1964).
- [101] J. V. Tupikov u. S. Y. Pshezhetskii, *Russ. J. physic. Chem.* (engl. Übersetzung von *Z. fiz. Chim.*) 38, 2430 (1964).
- [102] H. Rao u. D. S. Ballantine, *J. Polymer Sci.*, Part A 3, 2579 (1965).

Oligophenyle, Oligophenylene und Polyphenyle, eine Klasse thermisch sehr beständiger Verbindungen

VON W. RIED UND D. FREITAG^[*]

Herrn Professor W. Schultheis zum 65. Geburtstag gewidmet

Eine Gegenüberstellung der klassischen und modernen Synthesen für Oligo- und Polyphenyle soll Wert und Anwendungsbreite der beschriebenen Darstellungsmethoden erläutern. Die Untersuchungen ergaben einen Zusammenhang zwischen Zahl, Anordnung und Substitution der aromatischen Ringe und den physikalischen Eigenschaften der Produkte. Mit zunehmendem Kondensationsgrad steigt der Schmelzpunkt der p-Polyphenyle. Methylsubstitution und m-Verknüpfung setzen ihn unter gleichzeitiger Verbesserung der Löslichkeit herab. Auch o-Oligophenyle schmelzen bei tieferer Temperatur als die p-Isomeren. Den höchsten Schmelzpunkt erreicht in dieser Substanzklasse p-Septiphenyl mit 545 °C.

1. Einleitung

Die moderne Technik und besonders die Weltraumforschung verlangen neuartige, vor allem hitzebeständige Materialien. Die Entwicklung^[1-3] der makromolekularen organischen Chemie ermöglichte die Syn-

these zahlloser neuer organischer Bau- und Werkstoffe. Die natürlichen Eigenschaften vieler Polymerer – z. B. thermische und elektrische Isolationsfähigkeit sowie Elastizität – konnten verbessert werden. Große Fortschritte gelangen vor allem bei der Synthese hitzebeständiger Polymerer. Derartige Produkte mit Erweichungspunkten über 900 °C sind heute keine Seltenheit mehr.

Die mühsame Darstellung der Ausgangsstoffe, die oft nur in mehreren aufwendigen Reaktionsstufen bewäl-

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dr. D. Freitag
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7-9
[1] F. T. Wallenberger, *Angew. Chem.* 76, 484 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 460 (1964).
[2] G. Greber, *Umschau* 67, 60 (1967).

[3] C. L. Segal: *High-temperature Polymers*. Dekker, New York 1967.