

# Zur Thermodynamik von Additionspolymerisationsprozessen<sup>[\*\*]</sup>

Von K. J. Ivin<sup>[\*]</sup>

Die Polymerisierbarkeit von 1,1-disubstituierten Äthylenverbindungen, Aldehyden, Ketonen, Isocyanaten sowie fünf- und sechsgliedrigen Ringen wird weitgehend von thermodynamischen Gesichtspunkten bestimmt. Der Übergang vom Unvermögen zu polymerisieren bis zur Polymerisierbarkeit, entsprechend einer Vorzeichenänderung von  $\Delta G$ , ist oft recht scharf. Als Faktoren, die die freie Energie der Polymerisation negativer machen und demnach die Polymerisation begünstigen, kommen im allgemeinen niedrige Temperatur, hoher Druck und hohe Monomerkonzentration in Frage. Eine zusätzliche Triebkraft tritt dann auf, wenn sich das Monomere bevorzugt im unterkühlten (glasartigen) statt im kristallinen Zustand befindet oder wenn das Polymere während seiner Bildung kristallisiert. Halogensubstituenten begünstigen im Gegensatz zu Alkylsubstituenten die Polymerisierbarkeit. Viele Monomere, die aus thermodynamischen Gründen nicht polymerisieren, lassen sich mit einem zweiten Monomeren copolymerisieren, und zwar so gut, daß sich Copolymere mit Anteilen von 50 oder sogar 66 Molprozent des erstgenannten Monomeren bilden.

## 1. Einleitung

Viele Beobachtungen in der Polymerchemie, von denen nur drei Beispiele genannt seien, können thermodynamisch erklärt werden:  $\alpha$ -Methylstyrol polymerisiert bei 0 °C, jedoch nicht bei 100 °C<sup>[1]</sup>, außer unter Anwendung hohen Drucks<sup>[2, 3]</sup>.  $\alpha$ -Methoxystyrol dagegen läßt sich zwar leicht mit Styrol copolymerisieren, eine Homopolymerisation tritt aber bei keiner Temperatur ein<sup>[4]</sup>. Acetaldehyd wiederum kann durch Temperaturerniedrigung unter –40 °C oder durch Druckerhöhung bei Raumtemperatur zur Polymerisation gebracht werden<sup>[5]</sup>.

Diese Beispiele zeigen, daß das Verständnis der Thermodynamik von Polymerisationsprozessen für den präparativ arbeitenden Chemiker, der nach neuen Polymeren sucht, von Bedeutung ist.

Bei Additionspolymerisationen kann man drei Gleichgewichte unterscheiden, die miteinander in Beziehung stehen:

1. Gleichgewichte zwischen Polymermolekülen,
2. Gleichgewichte zwischen Monomermolekülen,
3. Gleichgewichte zwischen Monomer- und Polymermolekülen.

Die meisten Polymeren sind molekularuneinheitlich. Liegen nun bei einem Polymeren alle verschiedenen großen Moleküle in Mengen vor, wie sie das Gleichgewicht bedingt, so besitzt dieses Polymere die wahrscheinlichste, d.h. die thermodynamische Molekulargewichtsverteilung<sup>[6]</sup>. Für langkettige Polymere ist die Enthalpie pro Monomereinheit konstant, so daß Gleichgewichte vom

Typ 1 nur von Entropieeffekten bestimmt werden. Die Molekulargewichtsverteilung der meisten Polymeren wird durch die Kinetik des Herstellungsprozesses bestimmt und unterscheidet sich im allgemeinen (jedoch nicht immer) von der thermodynamischen Verteilung<sup>[6]</sup>. Die letztere kann nur dann in vertretbaren Zeiten erreicht werden, wenn der Mechanismus eine genügend schnelle Reaktion zuläßt, wie z.B. bei Umesterungsreaktionen<sup>[7]</sup> oder der reversiblen Wachstumsreaktion in einem „lebenden“ anionischen Polymerisationssystem<sup>[8]</sup>.

Das am besten belegte Beispiel für Gleichgewichte vom Typ 2 bieten die Siloxane, bei denen cyclische Oligomere unter Ringöffnung ebenfalls cyclische Hochpolymere liefern können. Wenn die Ringgröße einen gewissen Wert überschreitet, sinkt die Polymerisationswärme auf Null, so daß die Gleichgewichte wiederum nur von Entropieeffekten bestimmt werden.

Für die Lage des Gleichgewichts vom Typ 3 spielt die Reaktionswärme – im Gegensatz zu den Gleichgewichten 1 und 2 – eine wichtige, oft dominierende Rolle. Im folgenden sollen zunächst einige Beispiele für Gleichgewichte dieses Typs diskutiert und dann später auf Gleichgewichte vom Typ 2 eingegangen werden. Schließlich soll noch der Einfluß der reversiblen Wachstumsreaktion auf die Copolymerzusammensetzung betrachtet werden.

## 2. Die Additionspolymerisation als Aggregationsprozeß

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt als Kriterium für den Gleichgewichtszustand jeder chemischen Reaktion, daß die Änderung der freien Energie,  $\Delta G$ , für die Reaktion Null sein muß. Reaktionen vom Typ der Additionspolymerisation unterscheiden sich aber nun dadurch von allen anderen Reaktionen, daß sich eine große Zahl von Monomermolekülen aneinanderlagert und ein einziges Makromolekül bildet. Dadurch bekommen solche

[\*] Prof. Dr. K. J. Ivin  
Department of Chemistry  
The Queen's University of Belfast  
Belfast BT 9 5AG (Nordirland)

[\*\*] Ein ausführlicher Beitrag über "Thermodynamics of Polymerization Processes" erscheint demnächst in A. D. Jenkins und A. Ledwith: *Reactivity, Mechanism, and Structure in Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., New York. Der Verlag Wiley hat dankenswerterweise der Übernahme einiger Abbildungen und anderem Materials aus diesem Beitrag zugestimmt.

Reaktionen einige der Merkmale, die man von physikalischen Aggregationsprozessen, z. B. dem Gefrieren, kennt. Insbesondere gibt es eine scharf ausgeprägte Grenztemperatur, die „Ceiling-Temperatur“, oberhalb derer keine langkettigen Polymeren entstehen. Das entspricht dem Schmelzpunkt, oberhalb dessen sich keine makroskopischen Kristalle bilden. Das wesentliche, beiden Aggregationstypen gemeinsame Merkmal ist, daß bei einer scharf ausgeprägten Temperatur die freie Energie für den Aggregationsprozeß gleich Null wird. In beiden Fällen wird die Übergangstemperatur durch die Zugabe von Verdünnungsmittel erniedrigt. Sie ist unabhängig von der Größe des Aggregats, außer wenn dieses sehr klein ist.

Die Beobachtung einer Ceiling-Temperatur<sup>[9]</sup> und die Verwendung dieses Begriffes geht auf das Jahr 1938 zurück; seine vollständige thermodynamische Erklärung gelang jedoch erst zehn Jahre später<sup>[10]</sup>. Den umgekehrten Effekt, denjenigen einer „Floor-Temperatur“, kennt man dagegen schon lange vom Schwefel<sup>[11]</sup>, der nur oberhalb 159°C lange Ketten bildet. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß das Phänomen der Ceiling-Temperatur allgemein gültig ist (weitere Beispiele siehe<sup>[23]</sup>).

### 3. Physikalische Zustandsmöglichkeiten eines Systems

Da für  $T_c$  gilt, daß  $\Delta G = 0$  ist, folgt daraus

$$T_c = \Delta H / \Delta S \quad (1)$$

wobei  $\Delta H$  und  $\Delta S$  die Wärme- und Entropieänderungen pro mol Monomeres für den Polymerisationsprozeß unter den gegebenen Bedingungen bedeuten. Jeder Faktor, der  $\Delta G$  verändert, beeinflußt also auch  $T_c$ , entweder über  $\Delta H$  oder über  $\Delta S$  oder über beide. Dabei sind die Hauptfaktoren, die auf  $\Delta G$  einwirken, die Konzentration des Monomeren und der Druck. Von geringerem Einfluß sind die Art des Lösungsmittels, die Anwesenheit von gelösten Stoffen, also besonders des Polymeren selbst, oder dessen Kristallinitätsgrad, wenn es sich um ein unlösliches Polymeres handelt. Jeder gegebene Zustand kann anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses analysiert werden, der folgenden Übergangsschritt enthält:

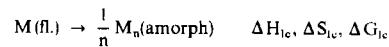


Tabelle 1. Einige beobachtete Ceiling-Temperaturen  $T_c$ .

Monomer	Konz. [mol/l]	Lösungs- mittel [a]	Polymerstruktur	$T_c$ [°C]	Lit.
Styrol	$1.2 \times 10^{-4}$	Benzol	$-\text{CH}_2-\text{CHPh}-$	110	[12]
$\alpha$ -Methylstyrol	rein	—	$-\text{CH}_2-\text{CMePh}-$	61	[2]
	0.76	THF	—	0	[1, 13, 14]
Methylatropat	rein	—	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOMe})\text{Ph}-$	-8	[15]
	1.0	Toluol	—	-40	[15]
Formaldehyd	0.06	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	30	[16]
Acetaldehyd	rein	—	$-\text{O}-\text{CHMe}-$	-31	[17]
Tetrahydrofuran	rein	—	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$	80	[18]
1,3-Dioxolan	1.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	1	[19]
Phthalaldehyd	1.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		-43	[20]
Thioaceton	rein	—	$-\text{S}-\text{CMe}_2-$	95	[21]
n-Hexylisocyanat	2	DMF	$-\text{NHex}^a-\text{CO}-$	-22	[22]

[a] THF = Tetrahydrofuran; DMF = Dimethylformamid.

Wenn das Monomere, seine Konzentration und das Reaktionsmedium vorgegeben sind, folgt daraus eine bestimmte Ceiling-Temperatur. Umgekehrt kann man sagen, daß durch eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Reaktionsmedium die Gleichgewichtsmonomerkonzentration festgelegt wird. Thermodynamisch besteht zwischen diesen Aussagen kein Unterschied, außer in der Wahl der unabhängigen Zustandsgrößen. Experimentell lassen sich beide Wege gehen. Manchmal ist es einfacher, bei einer bestimmten Temperatur die Gleichgewichtseinstellung des Systems abzuwarten und dann die Monomerkonzentration zu messen; in anderen Fällen, besonders wenn sich das Gleichgewicht langsam einstellt, ist es bequemer, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Ausbeute oder den Polymerisationsgrad als Funktion der Temperatur zu messen und aufzuzeichnen. Extrapoliert man dann die abhängige Variable auf Null, so erhält man die Ceiling-Temperatur<sup>[24]</sup>.

Dies wird für mehrere spezielle Beispiele im folgenden erläutert.

#### 3.1. Nicht mischbares Polymeres und Monomeres

Diese Art Polymerisationsgleichgewicht ist ziemlich selten. Charakteristisch dafür ist eine Ceiling-Temperatur, unterhalb derer eine *vollständige* Umwandlung des Monomeren zum Polymeren erfolgt, vergleichbar der Gefriertemperatur, unterhalb derer eine reine Flüssigkeit vollständig gefriert. Als Beispiel dafür sei n-Butyraldehyd genannt<sup>[25]</sup>.

Wenn das Polymere unterhalb seiner Schmelztemperatur kristallin gebildet wird, wirkt sich dies als zusätzliche treibende Kraft auf die Polymerisation aus. Wahrscheinlich spielt dieser Effekt eine wichtige Rolle bei der Polymerisation von 2-Piperidon<sup>[26]</sup>. Umgekehrt ist es thermodynamisch vorteilhaft, das Monomere unterkühlt (in glasarti-

gem Zustand) anstatt kristallin einzusetzen, besonders wenn man „schwierige“ Monomere wie Aceton zu polymerisieren versucht<sup>[27]</sup>.

Ein direktes Gleichgewicht zwischen dem Dampf des Monomeren und dem kondensierten Polymeren besteht beispielsweise bei Formaldehyd<sup>[28]</sup>, Chloral<sup>[29]</sup>, Fluoral<sup>[29]</sup>, Tetrahydrofuran<sup>[30]</sup> und 1,3-Dioxolan<sup>[30]</sup>. Bei diesen Substanzen ähnelt der Depolymerisationsprozeß einer Sublimation.

### 3.2. Im Monomeren gelöstes Polymeres

Es gibt für diesen Typ viele Beispiele. Im Gegensatz zu den unmischbaren, kondensierten Systemen (Abschnitt 3.1) hört hier die Polymerisation unterhalb von  $T_c$  kurz vor einem Punkt auf, der in guter Näherung unabhängig vom Molekulargewicht des Polymeren ist. Dies zeigt Abbildung 1 für die kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran<sup>[18]</sup>.

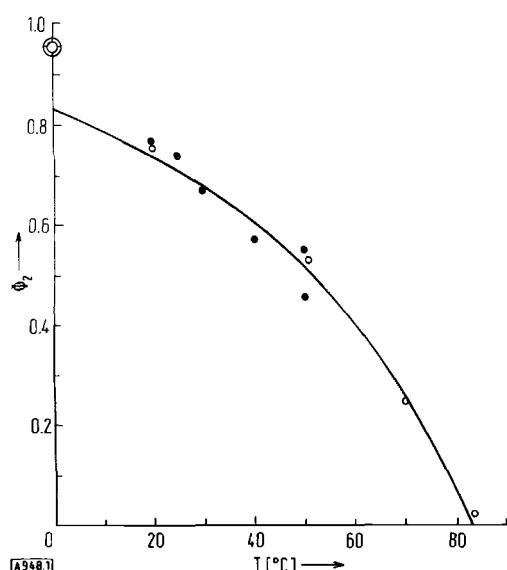


Abb. 1. Gleichgewichtsvolumenbruch  $\Phi_2$  des Polymeren bei der kationischen Bulk-Polymerisation von Tetrahydrofuran. Die drei Meßreihen (•, ○, ◐) gehen auf drei Arbeitsgruppen zurück. Die Kurve wurde nach Gl. (2) gelegt unter Verwendung von  $\chi = 0.3$ ,  $\Delta H_{lc} = -12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S_{lc} = -40.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (nach [18]).

Wenn man ein solches System thermodynamisch betrachtet, muß man den Einfluß des Polymeren auf das chemische Potential des Monomeren und ferner die Veränderung des chemischen Potentials des Polymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung berücksichtigen. Es ergibt sich Gl. (2) unter Voraussetzung eines mittleren Polymerisationsgrades und eines nicht zu kleinen Volumenbruches  $\Phi_2$  des Polymeren.  $\Phi_1$  ist der Volumenbruch des Monomeren.  $\chi$  beschreibt die Polymer-Monomer-Wechselwirkung und weist gewöhnlich einen Wert von 0.3 bis 0.5 auf.

$$\Delta G_{lc}/RT = 1 + \ln \Phi_1 + \chi(\Phi_2 - \Phi_1) \quad (2)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich die Verhältnisse beim Tetrahydrofuran befriedigend wiedergeben (Abb. 1).

### 3.3. Polymeres und Monomeres in Lösung

Zahlreiche Gleichgewichtssysteme dieses Typs sind untersucht worden, von denen einige in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Ceiling-Temperaturen liegen in solchen Systemen meist ziemlich genau fest; die Gleichgewichtskonzentration an Monomerem  $[M_e]$  ändert sich jedoch mit dem Lösungsmittel und der Polymerkonzentration. So beträgt die Gleichgewichtskonzentration von Trioxan<sup>[31]</sup> bei 30 °C in Benzol 0.05, in 1,2-Dichloräthan 0.13 und in Nitrobenzol 0.19 mol/l. Für  $\alpha$ -Methylstyrol beträgt  $[M_e]$  bei 0 °C 0.78 mol/l, wenn das Polymere nur spurenweise anwesend ist. Bei Anwesenheit des Polymeren in einer Konzentration von 4 mol/l sinkt der Wert von  $[M_e]$  auf 0.34 mol/l<sup>[32]</sup>. (Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Monomereinheit.)

Will man solche Systeme thermodynamisch berechnen, so muß man die Wechselwirkungen zwischen Monomerem und Polymerem ( $\chi_{12}$ ), Lösungsmittel und Polymerem ( $\chi_{32}$ ) sowie Monomerem und Lösungsmittel ( $\chi_{13}$ ) berücksichtigen. Es ergibt sich Gl. (3) unter der Voraussetzung, daß der Polymerisationsgrad groß ist;  $V_1$  und  $V_3$  sind die molaren Volumina des Monomeren bzw. des Lösungsmittels<sup>[32]</sup>:

$$\Delta G_{lc}/RT = 1 + \ln \Phi_1 + \chi_{12}(\Phi_2 - \Phi_1) + (\chi_{13} - \chi_{32}V_1/V_3)\Phi_3 \quad (3)$$

Gl. (3) ist im Vergleich zu Gl. (2) um den letzten Term erweitert.  $\chi_{13}$  hängt im allgemeinen stärker vom Lösungsmittel ab als  $\chi_{32}$ . Außerdem ist in  $\chi_{13}$  die Veränderung von  $[M_e]$  oder  $\Phi_1$  in Abhängigkeit vom Lösungsmittel enthalten. Wenn die Änderung von  $\Phi_1$  in Abhängigkeit von  $\Phi_2$  nicht zu groß ist, folgt aus Gl. (3), daß  $\Phi_1$  eine lineare Funktion von  $\Phi_2$  ist. Dies wurde bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol in Tetrahydrofuran<sup>[32]</sup> und Dioxan<sup>[33]</sup> nachgewiesen.

Durch Anwendung von Gl. (3) kann man nur Näherungswerte erhalten, da sich die Wechselwirkungsparameter notwendigerweise mit Zusammensetzung und Temperatur des Systems ändern. Für eine weniger exakte Betrachtungsweise läßt sich Gl. (4) verwenden:

$$T_c = \Delta H_{ss}/\Delta S_{ss} = \Delta H_{ss}^0/(\Delta S_{ss}^0 + R \ln [M]) \quad (4)$$

$\Delta H_{ss}$  und  $\Delta S_{ss}$  sind bei der Monomerkonzentration  $[M]$  und der Ceiling-Temperatur die Wärme- bzw. Entropieänderungen für die Polymerisation eines gelösten Monomeren zu einem gelösten Polymeren. In die Werte von  $\Delta H_{ss}^0$  und  $\Delta S_{ss}^0$  (molare Größen unter Standardbedingungen: 1 mol/l) gehen die Änderungen der Aktivitätskoeffizienten des Monomeren und des Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zusammensetzung ein. Diese Änderungen werden also nicht wie in Gl. (3) durch die Wechselwirkungsparameter  $\chi$  ausgedrückt. Diese zeigen normalerweise eine ausreichend kleine und stetige Änderung, so daß Gl. (4) die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt. Dies zeigt Abbildung 2 am Beispiel des Isobutyraldehyds<sup>[34]</sup>. Trägt man  $\log [M_e]$  gegen  $1/T$  auf, so resultiert aus der Steigung ein Mittelwert für  $\Delta H_{ss}^0$ . Aus diesem

erhält man  $\Delta H_{lc}$ , wenn man die Lösungswärmen von Monomerem und Polymerem berücksichtigt. Die Werte von  $\Delta H_{lc}$  oder  $\Delta H_{ss}^0$ , die man durch Anwendung der Gl. (2), (3) und (4) erhält, stimmen im allgemeinen gut mit calorimetrisch ermittelten Werten überein (Details siehe in [23]).

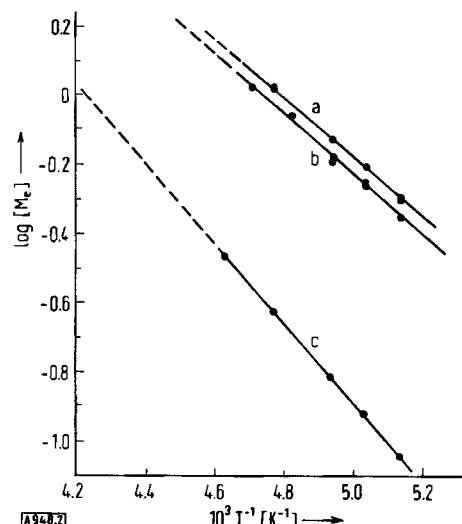


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsmonomerkonzentration  $[M_e]$  von Isobutyraldehyd in a) Tetrahydrofuran, b) Diäthyläther und c) n-Pantan (nach [34]).

Geht man davon aus, daß ein langketiges Polymeres gebildet wird, kann man Gl. (4) auch kinetisch ableiten [24]. Die Änderung von  $[M_e]$  in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Polymerkonzentration muß dabei die Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenfortpflanzung und der entsprechenden Rückreaktion in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium widerspiegeln. Die Ceiling-Temperatur muß für ein gegebenes Medium natürlich unabhängig vom Reaktionsmechanismus sein, solange jedesmal die gleiche Polymerstruktur entsteht.

#### 3.4. Lösliches Monomeres und unlösliches Polymeres

Wenn aus einer Monomerlösung ein unlösliches Polymeres entsteht, kann die Kristallinität und demgemäß die freie Energie des Polymeren mit dem Lösungsmittel variieren. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Poly-3-methyl-1-butensulfon aus Mischungen von 3-Methyl-1-buten und Schwefeldioxid [35]. In schwefeldioxidreicher Mischung entsteht ein Polymeres, dessen freie Energie bis zu  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger ist als die eines Polymeren, das bei gleicher Temperatur in einer Mischung gebildet wird, die reich an 3-Methyl-1-buten ist. Es zeigt sich, daß das erste Polymere eine höhere Kristallinität als das zweite aufweist [36].

#### 4. Einfluß des Druckes

Die Änderung von  $T_c$  mit dem Druck  $P$  kann durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$d \ln T_c / dP = \Delta V / \Delta H \quad (5)$$

ausgedrückt werden. Dabei bedeuten  $\Delta V$  und  $\Delta H$  die Volumen- bzw. Enthalpieänderungen bei der Polymerisation unter den gegebenen Bedingungen. Für reines  $\alpha$ -Methylstyrol [2,3] und für Tetrahydrofuran [37] ist  $\log T_c$  eine lineare Funktion des Druckes; die resultierende Steigung entspricht bekannten  $\Delta V$ - und  $\Delta H$ -Werten. Da praktisch alle Additionspolymerisationen von einer Volumen- und Enthalpieabnahme begleitet werden, sind die thermodynamisch günstigsten Polymerisationsbedingungen hoher Druck und niedrige Temperatur. Dies sollte man berücksichtigen, wenn man „schwierige“ Monomere, z. B. Aceton, zu polymerisieren versucht. Im allgemeinen variiert man nur einen dieser Parameter, um solche Monomere polymerisieren zu können, selten beide zugleich. Die Wirkung des Druckes kann ganz beträchtlich sein. So erhöht sich die Ceiling-Temperatur um hundert Grad bei einem Druck von einigen tausend Atmosphären.

### 5. Einfluß der Monomerstruktur auf die Polymerisierbarkeit

#### 5.1. Monomere mit Doppelbindungen ( $C=C$ , $C=O$ , $N=C$ )

Äthylen und seine meisten monosubstituierten Derivate können leicht polymerisiert werden. Die Rückreaktion fällt nicht ins Gewicht, außer bei sehr niedriger Konzentration und hoher Temperatur, im Falle des Styrols beispielsweise bei  $10^{-3} \text{ mol/l}$  und  $120^\circ\text{C}$ . Dagegen könnte die Rückreaktion bei 1,1-disubstituierten Äthylenverbindungen eher eine Rolle spielen. Die Fähigkeit eines Monomeren zu polymerisieren hängt hier entscheidend von den Substituenten ab, insbesondere von ihrer Raumerfüllung. Das zeigt sich z. B. bei den  $\alpha$ -substituierten Acrylsäure-methylestern ( $CH_2=C(R)-COOMe$ ). Das Monomere mit  $R = \text{Methyl}$  (Methylmethacrylat) polymerisiert bei  $60^\circ\text{C}$ ; ist dagegen  $R = \text{Äthyl}, \text{n-Propyl}$  oder  $\text{Phenyl}$ , so muß man bis auf etwa  $-78^\circ\text{C}$  abkühlen, bevor eine Polymerisation eintritt. Aus Monomeren mit  $R = \text{Isopropyl}, \text{n-Butyl}, \text{Isobutyl}, \text{sek.-Butyl}, \text{tert.-Butyl}, \text{Cyclohexyl}$  oder  $\text{Benzyl}$  können auch bei sehr hohen Temperaturen keine Hochpolymeren erhalten werden [38, 39]. Auch bei Monomeren vom Typ  $CH_2=C(Me)_2X$  steigt die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren in Tetrahydrofuran bei  $0^\circ\text{C}$  in der Reihe  $\beta$ -Naphthyl < *p*-Biphenyl < Phenyl für X. Derivate mit *o*-substituierten aromatischen Substituenten einschließlich des  $\alpha$ -Naphthylrestes polymerisieren nicht [14, 39, 40]. Bei dieser Verbindungsreihe ändern sich sowohl  $\Delta H_{ss}^0$  als auch  $\Delta S_{ss}^0$  in Abhängigkeit von der Struktur. Im allgemeinen wird jedoch bei den Äthylenmonomeren  $\Delta H$  stärker von der Struktur beeinflußt als  $\Delta S$  [24].

Es lassen sich zwei Faktoren unterscheiden, die  $-\Delta H$  erniedrigen: Erstens die Resonanz oder Hyperkonjugation im Monomeren, denn durch die Polymerisation geht ein Teil der Stabilisierungsenergie verloren, und zweitens die sterische Hinderung im Monomeren, denn durch die Polymerisation wird sie ganz oder teilweise aufgehoben. Der erste Effekt tritt bei Styrol auf, der zweite bei den meisten

1,1-disubstituierten Äthylenverbindungen wie Isobuten, Methylmethacrylat und  $\alpha$ -Methylstyrol.

Es sollte noch angemerkt werden, daß bei Monomeren mit Vinyl- und Vinylidenstruktur der Ersatz einer Methyl- durch eine Methoxygruppe die Polymerisierbarkeit nachteilig beeinflußt: So kann  $\alpha$ -Methoxystyrol nicht polymerisiert werden<sup>[4]</sup>. Eine Nitrilgruppe statt einer Estergruppe wirkt sich dagegen günstig aus: Beispielsweise hat Atropanitril ( $\alpha$ -Cyanstyrol),  $\text{CH}_2=\text{CPhCN}$ , eine Ceiling-Temperatur, die weit oberhalb derer von Methylatropat liegt<sup>[15, 41]</sup>.

Eine ähnliche Wirkung der Substituenten findet man auch bei Aldehyden. So kann man zwar Formaldehyd leicht in Lösung polymerisieren, wenn die Konzentration höher als der Gleichgewichtswert ist<sup>[16]</sup> (0.06 mol/l in Methylenechlorid bei 30 °C); aber Acetaldehyd und Propionaldehyd müssen unter –31 °C gekühlt werden, um sie in reinem Zustand zur Polymerisation zu bringen<sup>[17]</sup>.

Eine weitere Substitution in  $\alpha$ -Stellung, die zum Isobutyraldehyd führt,  $\text{Me}_2\text{CH}-\text{CHO}$ , erniedrigt  $T_c$  bei einer Konzentration von 1 mol/l in Tetrahydrofuran auf –63 °C<sup>[34]</sup>.

Tabelle 2. Polymerisierbarkeit (+ oder –) einiger fünf-, sechs- und siebgliedriger Heterocyclen (H-Atome sind weggelassen).

Nr.	Ringtyp	Name des Fünfrings	Ringgliederzahl		
			5	6	7
1	1,3- $\text{C}_n\text{NO}$		2-Oxazolidinon	–	+
2	1,3- $\text{C}_n\text{N}_2$		2-Imidazolidinon	+	–
3	1,2- $\text{C}_n\text{OS}$		1,2-Oxathiolan-2,2-dioxid	+	–
4	1,3- $\text{C}_n\text{O}_2$		1,3-Dioxolan	+	–
5			Äthylencarbonat	–	+
6	1,2- $\text{C}_n\text{S}_2$		1,2-Dithiolan	+	+
7	$\text{C}_n\text{N}$		Pyrrolidin	–	–
8			2-Pyrrolidinon	+	+
9			Succinimid	–	–
10			2-Pyrrolidinethion	–	+
11	$\text{C}_n\text{O}$		Tetrahydrofuran (Oxolan)	+	–
12			2-Oxolanon ( $\gamma$ -Butyrolacton)	+	+
13			2,5-Oxolandion (Succinanhydrid)	–	–
14	$\text{C}_n\text{S}$		2-Thiolan	–	+

Pivalinaldehyd schließlich,  $\text{Me}_3\text{C}-\text{CHO}$ , läßt sich auch bei –78 °C nicht polymerisieren<sup>[42]</sup>. Die Substitution mit Halogenatomen hat dagegen einen günstigen Einfluß. So besitzt reiner flüssiger 1,2-Dichlorpropionaldehyd,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHO}$ , eine Ceiling-Temperatur von etwa 0 °C<sup>[43]</sup>. Die Substituenten beeinflussen zudem sowohl  $\Delta H$  als auch  $\Delta S$  bei der Polymerisation von Aldehyden ganz wesentlich.

Manche Isocyanate polymerisieren unter Reaktion der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zu Nylon-1. Dabei ist für die Polymerisation von n-Hexylisocyanat ein Ceiling-Temperatureffekt eindeutig nachgewiesen worden<sup>[22]</sup> (Tabelle 1). Die Unfähigkeit vieler anderer Isocyanate zur Polymerisation, insbesondere solcher, die in der Nähe des N-Atoms substituiert sind, ist einer Erniedrigung der Ceiling-Temperatur zuzuschreiben. Zum Beispiel lassen sich Isopropyl-<sup>[22]</sup> und 1-Phenyläthylisocyanat<sup>[44]</sup> nicht polymerisieren, während Phenyl-<sup>[45]</sup> und 2-Phenylpropylisocyanat<sup>[44]</sup> polymerisierbar sind.

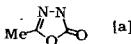
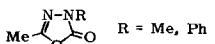
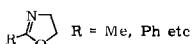
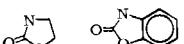
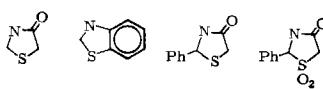
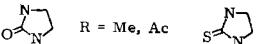
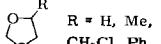
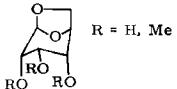
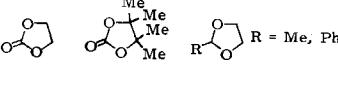
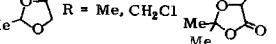
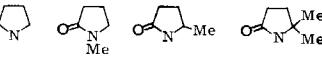
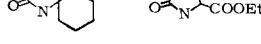
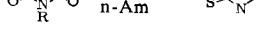
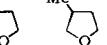
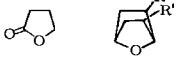
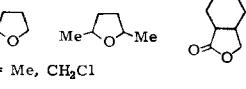
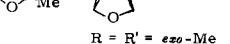
Viele Alkene copolymerisieren mit Schwefeldioxid unter Bildung von 1:1-Copolymeren (Polysulfonen), wobei das

Mengenverhältnis der Monomeren keine Rolle spielt. Thermodynamisch können solche Systeme wie Homopolymerisationen behandelt werden. Es lassen sich gut definierte Ceiling-Temperaturen beobachten; der Effekt wurde in der Tat an derartigen Reaktionen entdeckt<sup>[9]</sup>. Allerdings bewirkt eine zunehmende Alkylsubstitution nahe der Doppelbindung eine fortschreitende Erniedrigung der Ceiling-Temperatur, so daß schließlich Alkene wie 2-Äthyl-1-butene, 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 4-Methyl-2-penten keine Copolymeren mehr bilden, welche Temperatur man auch wählen mag<sup>[46]</sup>.

## 5.2. Cyclische Verbindungen

Die in Abschnitt 5.1 diskutierten Verbindungen können als zweigliedrige Ringe angesehen werden. Wenn die Ringe nun durch schrittweisen Einschub von Methylengruppen vergrößert werden, so sollte man erwarten, daß die freie Energie für die Polymerisation zunächst negativer wird, dann für fünf- und sechsgliedrige Ringe gegen Null geht, anschließend wieder negativ wird und sich schließlich einem Wert nahe Null nähert. Diese Feststellung gründet sich auf Ergebnisse aus der Cycloalkan-Reihe<sup>[24]</sup>. Durch

Tabelle 3. Polymerisierbarkeit fünfgliedriger Heterocyclen (H-Atome sind weggelassen).

Ringtyp	polymerisierbar	nicht polymerisierbar
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	 [a]	 R = Me, Ph
C <sub>3</sub> NO	 R = Me, Ph etc. [b]	
C <sub>3</sub> NS		
C <sub>3</sub> N <sub>2</sub>		
C <sub>3</sub> OS		
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	 R = H, Me, CH <sub>2</sub> Cl, Ph  R = H, Me	 
C <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	 	
C <sub>4</sub> N		  
C <sub>4</sub> O	   R = R' = H R = endo-Me, R' = H R = exo-Me, R' = H R = exo-Me, R' = endo-Me	 
C <sub>4</sub> S		

[a] Polymerisation zu  $-\text{[CO-NH-N(COMe)]}-$ .

[b] Polymerisation zu  $-\text{[CH}_2\text{—CH}_2\text{—N(COR)]}-$ .

Alkylsubstitution wird  $\Delta G_{\text{lc}}$  in jedem Fall weniger negativ (positiver), wodurch die Polymerisierbarkeit, vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, wie bei Äthylen-derivaten erschwert wird. Während sich aber Cycloalkane aus kinetischen Gründen im allgemeinen nicht polymerisieren lassen, polymerisieren Heterocyclen nahezu immer unter Ringöffnung, wenn es thermodynamisch möglich ist. Anders ausgedrückt, entspricht die Unfähigkeit zu polymerisieren fast immer einer positiven freien Energie bei der Polymerisation.

In Tabelle 2 ist die Polymerisierbarkeit von 14 Arten cyclischer Verbindungen (mit fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen) angegeben. Es zeigt sich, daß siebengliedrige Ringe bis auf wenige Ausnahmen, die nicht in Tabelle 2 aufgeführt sind, polymerisieren. Manche Ringsysteme polymerisieren sowohl in der fünfgliedrigen als auch in der sechsgliedrigen Form (Nr. 6, 8, 12), manche polymerisieren in beiden Formen nicht (Nr. 7, 9, 13). Manchmal lassen sich nur die fünf-, nicht aber die sechsgliedrigen (Nr. 2, 3, 4, 11) und manchmal nur die sechs-, nicht aber die fünfgliedrigen Ringe (Nr. 1, 5, 14) polymerisieren. Daran läßt sich ablesen, welchen starken Einfluß kleine Änderungen des Ringtyps bei den Fünf- und Sechsringen auf das Vorzeichen von  $\Delta G$  haben.

Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisierbarkeit wird in Tabelle 3 am Beispiel von fünfgliedrigen Ringen gezeigt. Besonders interessant ist die Bildung von Polysacchariden aus bicyclischen Dioxolanderivaten<sup>[47, 48]</sup>. (Weitere Einzelheiten und entsprechende Tabellen für sechs- und siebengliedrige Ringe siehe<sup>[16, 49]</sup>.)

## 6. Gleichgewichte zwischen offenkettiger und cyclischer Form

Bei der Polymerisation von Tetraoxocan, dem cyclischen Tetramer des Formaldehyds, in 1,2-Dichloräthan bei 50°C sinkt die Konzentration bis zu einem Gleichgewichtswert von weniger als 0.008 mol/l. Gleichzeitig entsteht jedoch Trioxan in einer Gleichgewichtskonzentration von 0.2 mol/l<sup>[50]</sup>. Dieses Verhalten ist typisch für ein ganzes Spektrum von cyclischen Verbindungen<sup>[23, 49]</sup>. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen cyclischen Verbindungen, die sich in der Zahl  $x$  der Grundeinheiten unterscheiden, erfolgt normalerweise über lineare Polymere oder Oligomere. Manchmal verläuft die Polymerisation nach einem direkten Ringerweiterungsmechanismus, z. B. bei Cycloalkenen. Dabei bilden sich am Katalysator  $\text{WCl}_4/\text{ROH}/\text{RAICl}_2$  makrocyclische Polyene. Untersuchungen am Cycloocten lassen den Schluß zu, daß sich cyclische Verbindungen mit bis zu 15 (oder mehr) Grundeinheiten bilden<sup>[51, 52]</sup>. Auch bei der Polymerisation von tetramarem Dimethylsiloxan,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ , wurde festgestellt, daß das System im Gleichgewicht cyclische Polymermoleküle mit bis zu 400 Monomereinheiten enthält. Dabei macht der Anteil aller makrocyclischen Moleküle bis zu 10% des gesamten Polymeren aus<sup>[53]</sup>.

Mit den am Dimethylsiloxan-System gewonnenen Ergebnissen wurde erstmalig und bis jetzt am eingehendsten

die Jacobson-Stockmayer-Theorie<sup>[54]</sup> für Ring-Ketten-Gleichgewichte überprüft. In dieser Theorie werden die folgenden Annahmen gemacht: Die Ringe sind spannungslos; die Kettenabstände entsprechen bei linearen Molekülen der Gauß-Statistik (Blindflug-Modell, kein Volumeneffekt); die Wahrscheinlichkeit der Ringbildung hängt davon ab, wie häufig die Enden der linearen Ketten zusammentreffen; die Wahrscheinlichkeit der Bindungsbildung ist unabhängig davon, ob die beiden Enden Teile derselben Kette sind oder verschiedenen Ketten angehören. Die Theorie wurde kürzlich modifiziert<sup>[55]</sup>, um die Valenzwinkel und die bislang unberücksichtigten Volumeneffekte einzubeziehen (Modell der rotationsisomeren Zustände). In dieser modifizierten Form sagt die Theorie nicht nur voraus, daß die makrocyclische Gleichgewichtskonstante  $K_x$  für

$$M_y \rightleftharpoons M_{y-x} + c \cdot M_x \quad K_x \\ (\text{linear}) \quad (\text{linear}) \quad (\text{cyclisch})$$

eine lineare Funktion von  $x^{-2.5}$  ist, wie experimentell für  $x > 15$  nachgewiesen wurde, vielmehr liefert sie auch den richtigen Wert für  $K_x$  (Abb. 3). Die Abweichungen für

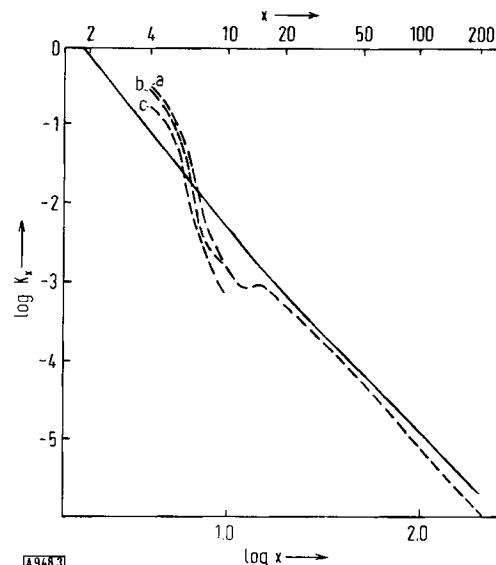
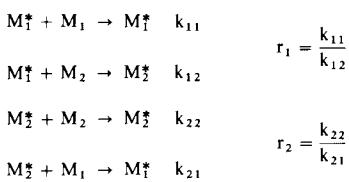


Abb. 3. Makrocyclische Gleichgewichtskonstante für  $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ .  
 $M_y \rightleftharpoons M_{y-x} + c \cdot M_x \quad K_x$   
 a, b und c sind experimentelle Kurven von drei Arbeitsgruppen. Die ausgezogene Linie ist nach der Theorie von Flory und Semlyen [55] berechnet (nach [55]).

$x < 15$  erklären sich daraus, daß die Ringe nicht wie vorausgesetzt spannungslos sind, d. h. für kleine Ringe muß man auch die Polymerisationsenthalpie berücksichtigen.

## 7. Copolymerisationen mit reversiblem Kettenwachstum

Die Copolymerisation von zwei Monomeren  $M_1$  und  $M_2$  läßt sich im allgemeinen mit vier Wachstumsreaktionen beschreiben:



$M_1^*$  und  $M_2^*$  stellen wachsende Polymerketten mit  $M_1$  bzw.  $M_2$  als Endgruppen dar. Die Zusammensetzung des Copolymeren lässt sich durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit der die beiden Monomeren verbraucht werden, ausdrücken (Lewis-Mayo-Gleichung):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (6)$$

Diese Gleichung gibt die Verhältnisse bei einer Vielzahl von Monomeren befriedigend wieder. Natürlich kann sie versagen, wenn eine der Rückreaktionen im Vergleich zur Hinreaktion stärker ins Gewicht fällt. Dies kann bei einer Temperatur eintreten, die in der Nähe der Ceiling-Temperatur für die Homopolymerisation eines der Monomeren liegt. Wenn  $M_2$  weit oberhalb seiner Ceiling-Temperatur vorliegt, so kann es sein, daß die Reaktion  $M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$  abläuft, obwohl bei  $M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^*$  die Rückreaktion stark überwiegt. Unter diesen Umständen sind die Effektivwerte (nicht die wirklichen Werte) von  $k_{22}$  und  $r_2$  Null. Dadurch vereinfacht sich Gl. (6) zu Gl. (7):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (7)$$

Abbildung 4 zeigt am Beispiel des  $\alpha$ -Methoxystyrols ( $M_2$ ), eines Monomeren, das nicht homopolymerisierbar ist<sup>[4]</sup>, eine solche Verhaltensweise. Bei niedrigem Verhältnis  $[M_1]/[M_2]$  geht die Copolymerisation in Richtung auf eine alternierende 1:1-Zusammensetzung. Wenn  $r_1$  kleiner als 0.01 ist, bleibt die Zusammensetzung des Copolymeren annähernd 1:1, wobei das Mischungsverhältnis der Monomeren stark variiert werden kann. Dies ist z. B. bei der radikalischen Copolymerisation von Styrol mit *trans*-1,2-Dibenzoylähthylen der Fall<sup>[56]</sup>. Als weitere Beispiele für nicht homopolymerisierbare Monomere, die jedoch mit einem zweiten Monomeren copolymerisierbar sind (Zusammensetzung im Polymerisat ca. 1:1), seien genannt: Sauerstoff, Kohlenmonoxid und -dioxid, Kohlenoxidsulfid, Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxid, Phenylisothiocyanat, Tetrahydropyran, 2-Methyltetrahydrofuran, Benzaldehyd, Hexafluoraceton, 1,1-Diphenylähthylen, *trans*-Stilben, *trans*-1,2-Di(2-pyridyl)ähthylen, *trans*-1,2-Diacetylähthylen und  $\alpha$ -Stilbazol (Einzelheiten siehe<sup>[49]</sup>).

Bei hoher Temperatur und niedrigem Verhältnis  $[M_1]/[M_2]$  erreichen Copolymerisationssysteme, die reversible Wachstumsschritte unter Beteiligung von  $M_2$  aufweisen, nicht immer die Endzusammensetzung 1:1. Manchmal wird nur das Homopolymere von  $M_1$  gebildet, was dafür spricht, daß sowohl bei der Reaktion  $M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^*$  als auch bei  $M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$  eine starke Rückreaktion stattfindet. Dieses Verhalten findet man z. B. bei der Copolymerisation von zwei Alkenen mit Schwefeldioxid<sup>[57]</sup>. In ande-

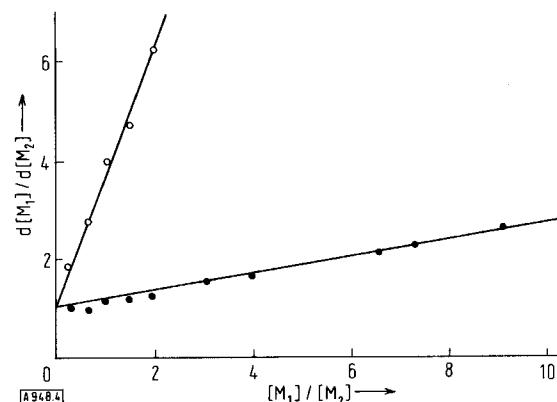


Abb. 4. Radikalische Copolymerisation von  $\alpha$ -Methoxystyrol ( $M_2$ ) mit Methylacrylat (—●—●—) und mit Methylmethacrylat (—○—○—) bei 60°C.  $r_1 = 0.17$  für Methylacrylat;  $r_1 = 2.5$  für Methylmethacrylat (nach [4]).

ren Fällen beträgt die Endzusammensetzung 1:2 ( $M_1 : M_2$ ); demnach konnte sich  $M_2$  zwar an  $M_1 M_2^*$ , aber nicht an  $M_1 M_2 M_2^*$  addieren. Anwendungsbeispiele sind die radikalische Copolymerisation von Styrol<sup>[58, 59]</sup>, Methylacrylat<sup>[58]</sup> oder Acrylnitril<sup>[58]</sup> ( $M_1$ ) mit Methylethacetat ( $M_2$ ) bei 60°C.

Um die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten zu klären, muß untersucht werden, warum die Polymerisation von  $M_2$  umkehrbar ist oder gar nicht stattfindet. Wenn die Polymerisationswärme von  $M_2$  und demnach auch die Ceiling-Temperatur aufgrund von sterisch bedingten Spannungen in der Polymerkette niedrig ist, so verschwindet die sterische Hinderung wahrscheinlich vollständig, wenn jede zweite  $M_2$ - durch eine  $M_1$ -Einheit ersetzt wird. In anderen Fällen dürfte die sterische Hinderung entfallen, wenn jede dritte  $M_2$ - durch eine  $M_1$ -Einheit ersetzt wird. Die Endzusammensetzungen entsprechen somit einem Verhältnis  $M_1 : M_2$  von 1:1 bzw. 1:2; Beispiele hierfür wurden oben angeführt.

Wenn jedoch die Polymerisationswärme von  $M_2$  aus anderen Gründen niedrig ist, so braucht kein signifikanter Unterschied in den Wärmewerten und daraus folgend in der Umkehrbarkeit der Wachstumsreaktionen  $M_1^* + M_2 \rightarrow M_1 M_2^*$  und  $M_2^* + M_2 \rightarrow M_2 M_2^*$  zu bestehen. In diesem Fall wird bei hoher Temperatur und niedrigem Verhältnis  $[M_1]/[M_2]$  nur Homopolymeres von  $M_1$  gebildet.

Es gibt eine Reihe von Publikationen<sup>[57, 60, 61]</sup>, die sich mit der theoretischen Beschreibung des Übergangs vom normalen Verhalten, ausgedrückt durch Gl. (6), zum Verhalten im Grenzbereich beschäftigen, wie es Gl. (7) umschreibt. Allerdings liegen bis jetzt vergleichsweise wenig experimentelle Arbeiten vor<sup>[57, 62–65]</sup>.

Eingegangen am 6. September 1972 [A 948]  
Übersetzt von Dr. D. Nissen  
und Dr. V. Rossbach, Aachen

- [1] H. W. McCormick, J. Polymer Sci. 25, 488 (1957).
- [2] J. G. Kilroe u. K. E. Weale, J. Chem. Soc. 1960, 3849.
- [3] D. J. Stein, P. Wittmer u. J. Tölle, Angew. Makromol. Chem. 8, 61 (1969).
- [4] H. Lüssi, Makromol. Chem. 103, 68 (1967).
- [5] A. Novak u. E. Whalley, Can. J. Chem. 37, 1710 (1959).
- [6] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953.

- [7] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
- [8] W. B. Brown u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 54, 416 (1958).
- [9] R. D. Snow u. F. E. Frey, Ind. Eng. Chem. 30, 176 (1938).
- [10] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Nature 162, 705 (1948).
- [11] L. Rotinjanz, Z. Phys. Chem. 62, 609 (1908); R. F. Bacon u. R. Fanelli, J. Amer. Chem. Soc. 65, 639 (1943).
- [12] S. Bywater u. D. J. Worsfold, J. Polymer Sci. 58, 571 (1962).
- [13] D. J. Worsfold u. S. Bywater, J. Polymer Sci. 26, 299 (1957).
- [14] H. Hopff u. H. Lüssi, Makromol. Chem. 62, 31 (1963).
- [15] H. Hopff, H. Lüssi u. L. Borla, Makromol. Chem. 81, 268 (1965).
- [16] W. Kern u. V. Jaacks, J. Polymer Sci. 48, 399 (1960).
- [17] A. M. North u. D. Richardson, Polymer 6, 333 (1965).
- [18] K. J. Ivin u. J. Léonard, Polymer 6, 621 (1965).
- [19] P. H. Plesch u. P. H. Westermann, J. Polymer Sci. C 16, 3837 (1968).
- [20] C. Aso, S. Tagami u. T. Kunitake, J. Polymer Sci. A-1, 7, 497 (1969).
- [21] V. C. E. Burnop u. K. G. Latham, Polymer 8, 589 (1967).
- [22] V. E. Shashoua, W. Sweeny u. R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 866 (1960).
- [23] J. Brandrup u. E. H. Immergut: Polymer Handbook. Interscience, New York 1966; 2. Aufl. 1973.
- [24] F. S. Dainton u. K. J. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc. (London) 12, 61 (1958).
- [25] Y. Ohtsuka u. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4167 (1966).
- [26] N. Yoda u. A. Miyake, J. Polymer Sci. 43, 117 (1960).
- [27] V. C. E. Burnop, Polymer 6, 411 (1965).
- [28] W. K. Busfield u. D. Merigold, Makromol. Chem. 138, 65 (1970).
- [29] W. K. Busfield, Polymer 7, 541 (1966).
- [30] W. K. Busfield, R. M. Lee u. D. Merigold, Makromol. Chem. 156, 183 (1972).
- [31] T. Miki, T. Higashimura u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 8, 157 (1970).
- [32] K. J. Ivin u. J. Léonard, Eur. Polymer J. 6, 331 (1970).
- [33] J. Léonard u. S. L. Malhotra, J. Polymer Sci. A-1, 9, 1983 (1971).
- [34] I. Mita, I. Imai u. H. Kambe, Makromol. Chem. 137, 169 (1970).
- [35] R. E. Cook, K. J. Ivin u. J. H. O'Donnell, Trans. Faraday Soc. 61, 1887 (1965).
- [36] B. H. G. Brady u. J. H. O'Donnell, Eur. Polymer J. 4, 537 (1968).
- [37] M. Rahman u. K. E. Weale, Polymer 11, 122 (1970).
- [38] K. Chikanishi u. T. Tsuruta, Makromol. Chem. 73, 231 (1964); J. W. C. Crawford, J. Chem. Soc. 1953, 2658.
- [39] V. V. Korshak, A. M. Polyakova u. I. M. Stoletova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1959, 1477; Chem. Abstr. 54, 1368 (1960).
- [40] Y. Okamoto, H. Takano u. H. Yuki, Polymer J. 1, 403 (1970).
- [41] M. Sonntag u. W. Funke, Makromol. Chem. 137, 23 (1970).
- [42] I. Mita, I. Imai u. H. Kambe, Makromol. Chem. 137, 155 (1970).
- [43] H. Sumimoto u. T. Nakagawa, J. Polymer Sci. B 7, 739 (1969).
- [44] M. Goodman u. Shih-Chung Chen, Macromolecules 3, 398 (1970).
- [45] T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida u. A. Misono, J. Polymer Sci. B 8, 173 (1970).
- [46] R. E. Cook, F. S. Dainton u. K. J. Ivin, J. Polymer Sci. 26, 351 (1957).
- [47] P. C. Wollwage u. P. A. Seib, J. Polymer Sci. A-1, 9, 2877 (1971).
- [48] C. C. Tu u. C. Schuerch, J. Polymer Sci. B 1, 163 (1963).
- [49] A. D. Jenkins u. A. Ledwith: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Wiley, New York 1973, Kapitel 16.
- [50] T. Miki, T. Higashimura u. S. Okamura, J. Polymer Sci. A-1, 8, 157 (1970).
- [51] E. Wasserman, D. A. Ben-Efraim u. R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3286 (1968).
- [52] N. Calderon, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C 7, 105 (1972).
- [53] J. F. Brown u. G. M. J. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc. 87, 931 (1965).
- [54] H. Jacobson u. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 18, 1600 (1950).
- [55] P. J. Flory u. J. A. Semlyen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3209 (1966).
- [56] T. Nishimura, T. Yogo, C. Azuma u. N. Ogata, Polymer J. 1, 493 (1970).
- [57] J. E. Hazell u. K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc. 58, 342 (1962); 61, 2330 (1965).
- [58] H. Lüssi, Makromol. Chem. 103, 62 (1967).
- [59] K. Chikanishi u. T. Tsuruta, Makromol. Chem. 81, 198, 211 (1965).
- [60] G. G. Lowry, J. Polymer Sci. 42, 463 (1960).
- [61] A. A. Durgaryan, Vysokomol. Soedin. 8, 790 (1966).
- [62] P. Wittmer, Makromol. Chem. 103, 188 (1967).
- [63] K. J. Ivin u. R. H. Spensley, J. Macromol. Sci., Chem., A 1, 653 (1967).
- [64] K. F. O'Driscoll u. F. P. Gasparro, J. Macromol. Sci., Chem., A 1, 643 (1967).
- [65] I. Penczek u. S. Penczek, J. Polymer Sci. B 5, 367 (1967).

## ZUSCHRIFTEN

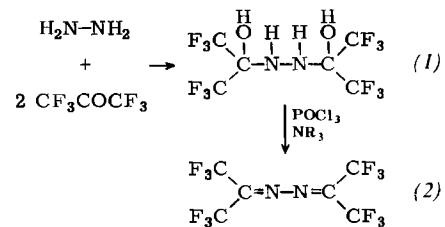
### Eine einfache Synthese für Hexafluoracetetonazin<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Burger, Josef Fehn und Willy Thenn<sup>[\*]</sup>

Die bisher bekannten Synthesen für perfluorierte Azine<sup>[1, 2]</sup>, speziell Hexafluoracetetonazin (2)<sup>[3–5]</sup>, sind kompliziert und verlaufen über mehrere Stufen.

Durch direkte Umsetzung von Hydrazin oder Hydrazinhydrat mit überschüssigem Hexafluoraceteton erhielten wir das Bis-addukt (1), das mit Phosphoroxidtrichlorid und tert. Amin (z. B. Chinolin) unter Wasserabspaltung bei 0 bis

15°C Hexafluoracetetonazin (2) ergibt. Alle Daten des Produktes stimmen mit den beschriebenen<sup>[3]</sup> überein.



### Hexafluoracetetonazin (2)

3.2 g (100 mmol) Hydrazin oder 5.0 g (100 mmol) Hydrazinhydrat in 100 ml Methylchlorid werden in einer geschlos-

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dr. J. Fehn  
und Dipl.-Chem. W. Thenn

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.