

Kinetik und Mechanismus der Radikal-Polymerisation

Von Peter Mehnert^[*]

Bei niedermolekularen Umsetzungen entsteht häufig durch Nebenreaktionen ein Spektrum von Nebenprodukten, deren Entfernung durch nachgeschaltete Reinigungsoperationen meistens ohne größere Schwierigkeiten gelingt, da die Eigenschaften der Haupt- und Nebenprodukte sich im allgemeinen genügend unterscheiden. Umfassende kinetische Untersuchungen sind deshalb in der niedermolekularen Chemie nur insoweit von technischer Bedeutung, als es gilt, die Bildungsgeschwindigkeit der Nebenprodukte von vornherein zu vermindern. In der Polymerchemie ist das grundsätzlich anders. Hier erhält man keine Haupt- und Nebenprodukte, sondern Stoffgemische ähnlicher und/oder isomerer Moleküle, die sich hinsichtlich ihres Molekulargewichts und ihrer Struktur nur so geringfügig unterscheiden, daß eine Auftrennung in reine Stoffe oder eine Abtrennung reiner Stoffe praktisch nicht möglich ist. Da nun aber alle Teilreaktionen direkten Einfluß auf die Produktverteilung haben, Zusammensetzung und Eigenschaften eines Produktgemisches also bei jeder Änderung der Betriebsbedingungen modifiziert werden, sind detaillierte kinetische Analysen, die sich auf alle relevanten Teilreaktionen erstrecken müssen, unabdingbare Voraussetzung für die Herstellung definierter Polymerprodukte auch im technischen Maßstab. In diesem Fortschrittsbericht wird an Beispielen gezeigt, welche Bedeutung die Kinetik für die Radikal-Polymerisation hat.

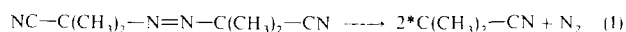
1. Einleitung

Für die Radikal-Polymerisation oder radikalische Polymerisation steht eine Reihe technischer Verfahren zur Verfügung, die unterschiedliche Produktqualitäten liefern: es sind dies die Polymerisation in Lösungsmitteln, die Polymerisation in Fällungsmitteln, die Polymerisation in Emulsion, die Polymerisation in Suspension und die Polymerisation in Substanz. Gegenstand des vorliegenden Fortschrittsberichts ist ausschließlich die Polymerisation in Substanz, deren technische Bedeutung in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen hat.

Außer bei Styrol, das sich spontan in hochmolekulare Verbindungen umwandelt, braucht man bei der Substanz-Polymerisation nur sehr geringe Mengen eines Hilfsstoffes, der die Polymerisation auslöst. Diesem Vorteil der Substanz-Polymerisation,

die keine weiteren Zusätze (wie Lösungsmittel, Regler, Emulgatoren etc.) erfordert und infolgedessen außerordentlich reine Polymerprodukte ergibt, steht die bei dieser Verfahrensweise besonders große technische Schwierigkeit der Abführung der sehr hohen Polymerisationswärmen gegenüber, die etwa 100 kJ pro mol Monomeres betragen.

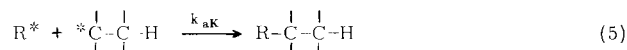
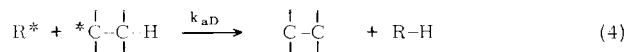
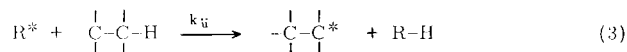
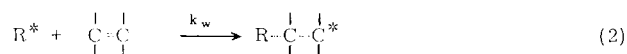
Jene Stoffe, welche die Polyreaktion auslösen, werden als Initiatoren oder Starter S bezeichnet. Bei der radikalisch initiierten Polymerisation verwendet man im allgemeinen Peroxide oder Azoverbindungen, z. B. Azodiisobuttersäurenitril AIBN, deren Bruchstücke Bestandteile der Makromoleküle werden [Gl. (1)]. Die Initiatoren können thermolytisch (thermisch initiierte Polymerisation) oder photolytisch (photosensibilisierte Polymerisation) zerfallen.



Das Charakteristikum der Radikal-Polymerisation ist die hohe Reaktivität der aktiven Polymer-Radikale, verbunden mit ei-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Mehnert
Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

nem ausgesprochen unspezifischen Reaktionsverhalten: Sie reagieren sowohl mit Molekülen als auch mit anderen Radikalen, und zwar durch Addition und durch Substitution. In der Polymerchemie nennt man diese Reaktionen: Kettenwachstum (2), Kettenübertragung (3), Disproportionierungsabbruch (4) und Kombinationsabbruch (5); R^* entspricht einem Polymer-Radikal, z. B. $^*CHX-CH_2-(CHX-CH_2)_n-H$.



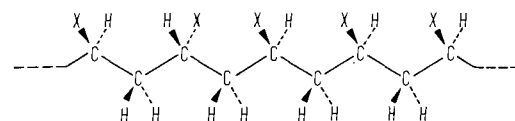
Da bei diesen Reaktionen die Ausgangsstoffe (gesättigte Moleküle, Radikale, Olefine) zum Teil wieder entstehen, ist das Reaktionsgeschehen bei der Radikal-Polymerisation außerordentlich kompliziert und kann noch nicht in allen Einzelheiten als aufgeklärt gelten, zumal auch stofflich bedingte Spezifitäten eine große Rolle spielen. Über einige wichtige Grundlagen der Substanz-Polymerisation von Vinyl- und Acrylverbindungen in flüssiger Phase wird im folgenden berichtet.

2. Die Kettenwachstumsreaktion

Die weitaus wichtigste Reaktion in Abschnitt 1 ist die Anlage von Monomer-Molekülen an Polymer-Radikale [Gl. (2)], denn durch sie wird die Mikrostruktur der Polymerkette festgelegt. Diese Reaktion ist insoweit einheitlich, als bei den monosubstituierten und geminal disubstituierten Olefinen praktisch nur die Kopf-Schwanz-Verknüpfung auftritt, die zu einer C—C-Kette führt, welche aus mehr oder weniger langen ebenen Zick-Zack-Abschnitten und helicalen Abschnitten besteht, die in irgendeiner statistischen Folge miteinander abwechseln.

Bei jedem Verknüpfungsschritt wird jedoch auch ein neues Asymmetriezentrum geschaffen und damit die Konfiguration (D oder L) eines weiteren asymmetrischen C-Atoms festgelegt. Erhält man – wie bei der Radikal-Polymerisation – eine unregelmäßige D–L-Abfolge, so ist die Zahl der möglichen Stereoisomeren eines länger-kettigen Moleküls größer als die Zahl der insgesamt jemals synthetisierbaren Moleküle dieser Kettenlänge! Bei einem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = 10^3$ entspricht eine Produktion von 10^7 t/a etwa 10^{32} Makromolekülen pro Jahr; allein von solchen Vinylpolymer-Molekülen mit 1000 Grundeinheiten gibt es jedoch 2^{1000} ($= 10^{301}$) Stereoisomere.

Man beschränkt sich deshalb bei Hochpolymeren auf die Angabe der relativen Häufigkeit der stereoisomeren Anordnungen in einzelnen Sequenzen (Abb. 1): die Angabe der relativen Häufigkeit der drei Diadensequenzen (DD), (DL) und (LL), der sechs Triadensequenzen [Gl. (6)–(8)], der zehn Tetradensequenzen usw. Natta hat für diese Stereoisomerie den Begriff Taktizität geprägt, und man bezeichnet z. B. (mm), (mr) und (rr) auch als relative Häufigkeit der isotaktischen [Gl. (6)], der heterotaktischen [Gl. (7)] und der syndiotaktischen Triaden [Gl. (8)], wobei die Abkürzungen m und r den Begriffen



absolute Konfiguration der asym. C-Atome	L	D	L	L	L
Diadensequenz	LD	DL	LL	LL	
Triadensequenz		LDL	DLL	LLL	
Tetradensequenz			LDLL	DLLL	
Pentadensequenz				LDLLL	

Abb. 1. Ausschnitt aus einem Kopf-Schwanz-verknüpften Vinylpolymeren mit den Substituenten X: zur Kennzeichnung der Taktizität wird die relative Häufigkeit von einzelnen Sequenzen angegeben.

„meso“ und „racemisch“ entlehnt sind. Die Bedeutung der Taktizität wird aus folgendem Beispiel deutlich: Während Polystyrol mit der Taktizität (mm)=1; (mr)=(rr)=0 einen Schmelzpunkt von 230°C besitzt, erniedrigt sich dieser bei einem Polystyrol, dessen Taktizität (mr)=0.5; (mm)=(rr)=0.25 beträgt, auf 100°C.

$$(mm) = (DDD) + (LLL) \quad (6)$$

$$(mr) = (DDL) + (DLL) \quad (7)$$

$$(rr) = (DLD) + (LDL) \quad (8)$$

Die Häufigkeit der Anordnungen kann man am besten durch hochauflösende Kernresonanz-Spektroskopie ermitteln^[1]. In Abb. 2 ist die Taktizität von einigen radikalisch hergestellten

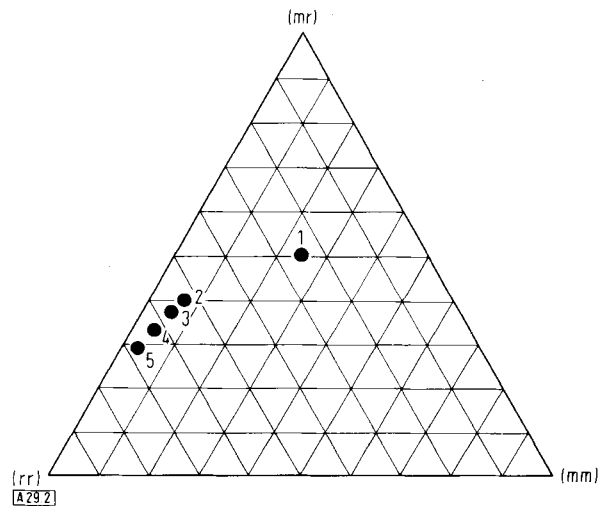


Abb. 2. Taktizität von bei 50°C radikalisch hergestellten Polymeren: (mm), (mr) und (rr) ist die relative Häufigkeit der iso-, hetero- bzw. syndiotaktischen Triaden. 1 = Polyvinylacetat [3], Polymethylacrylat [4], Polyacrylnitril [5], Polyvinylbromid [6], Polyvinylformiat [7], Polyvinylchlorid [6, 8, 9]; 2 = Polymethacrylsäuremethylester [7, 10–12]; 3 = Poly- α -chlor-acrylsäuremethylester [13], 4 = Polymethacrylsäure-n-butylester [14]; 5 = Polymethacrylsäureglycidylester [15].

Polymeren veranschaulicht^[2]. Die Vinylpolymeren haben einen sehr regelmäßigen Aufbau; das Verhältnis der relativen Häufigkeiten der Triadensequenzen beträgt (mm):(mr):(rr)=0.25:0.50:0.25, während Polymere aus geminal disubstituierten Olefinen einen wesentlich höheren syndiotaktischen Anteil (rr) besitzen. Offensichtlich spielt bei den Methacrylpolymeren auch die Größe der Substituenten eine Rolle.

Neben diesem starken Einfluß der Substituenten auf die Taktizität radikalisch hergestellter Polymerer ist auch ein schwacher Einfluß der Polymerisationstemperatur festgestellt worden, der in Form einer Arrhenius-Beziehung [Gl. (9)] dargestellt werden kann. Dieser Einfluß ist jedoch gering (E in Gl. (9) be-

$$((DD) + (LL))/(DL) = k \exp(-E/RT) \quad (9)$$

trägt maximal 4 kJ mol^{-1}), so daß es nicht möglich ist, mit Hilfe der Polymerisationstemperatur die Taktizität eines Polymerprodukts nachhaltig zu verändern. Ob die Arrhenius-Darstellung des Temperatureffektes überhaupt berechtigt ist, kann im allgemeinen nicht durch wenige Messungen entschieden werden, denn bei solch kleinen Temperaturgradienten ist es unbedingt erforderlich, ein sehr großes Temperaturintervall zu untersuchen. Kador und Mehnert^[3] haben im Bereich $-60...+200^\circ\text{C}$ gemessen und z. B. für Polyvinylacetat gar keinen Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Taktizität feststellen können.

Die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen den Häufigkeiten und den kinetischen Reaktionsparametern ist recht kompliziert, da man davon ausgehen muß, daß sowohl unmittelbar vorausgegangene Verknüpfungen als auch verschiedene Konformationszustände des radikalischen Kettenendes Einfluß auf die Anlagerungsreaktion haben. Man stellt deshalb zunächst einige Reaktionsmodelle auf und überprüft dann jedes Modell anhand der experimentell bestimmten Sequenzen. Besteht Übereinstimmung, kann das Modell richtig sein, anderenfalls ist es zwingend auszuschließen.

Als Beispiel sei ein Reaktionsmodell behandelt, bei dem die beiden unmittelbar vorhergehenden Anlagerungen (...DD, ...DL, ...LD oder ...LL) und drei Konformationszustände ($i = 1, 2, 3$) des radikalischen Kettenendes berücksichtigt werden, d. h., bei dem insgesamt zwölf unterschiedliche Formen des Polymer-Radikals in Betracht gezogen werden. Da jede Form zwei Anlagerungsmöglichkeiten (D oder L) bietet, bestimmen in diesem Falle Gl. (10)–(12) die Taktizität^[2].

$$(mm) = \sum Q_{DDi} \cdot \psi_{DDiD} + \sum Q_{LLi} \cdot \psi_{LLiL} \quad (10)$$

$$(rr) = \sum Q_{DLi} \cdot \psi_{DLiD} + \sum Q_{LDi} \cdot \psi_{LDiL} \quad (11)$$

$$(mr) = 1 - (mm) - (rr) \quad (12)$$

$\rho_{DDi} = [R_{DDi}]/[R]$ = relative Konzentration der Polymer-Radikale, die in der Form DD_i vorliegen, usw.

$\psi_{DDiD} = (k_w(DD_iD))/(k_w(DD_iD) + k_w(DD_iL))$ = Reaktionswahrscheinlichkeit, daß bei der Anlagerung eines Monomer-Moleküls an ein Polymer-Radikal der Form DD_i ein asymmetrisches C-Atom der Konfiguration D entsteht, usw.

Die Frage, in welcher Weise sich diese Gleichungen vereinfachen lassen, d. h., welche Terme vernachlässigt werden können, welche Formen in gleichen Konzentrationen vorliegen und welche Reaktionswahrscheinlichkeiten gleich sind, sowie die Frage, ob vor allem unterschiedlich besetzte Konformationszustände oder unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeiten die Ursache eines hohen syndiotaktischen Anteils (rr) sind, werden noch diskutiert^[16–18]. Zur Klärung dieses Problems sind weitere sehr präzise NMR-Untersuchungen erforderlich, um den statistischen Zusammenhang zwischen den Häufigkeiten der Sequenzen besser erfassen zu können, sowie umfangreiche ESR-Untersuchungen, um über die Konformationszustände des Radikalkettenendes Aufschlüsse zu erhalten.

Es ist auch versucht worden, aus Polymerumwandlungsreaktionen Informationen über die Taktizität zu erhalten. So beob-

achteten Messmer und Mehnert^[19,20] die intramolekulare Cyclisierungstendenz benachbarter Substituenten zu Sechsringsystemen und verglichen radikalisch hergestelltes Polyisopentenon und Polybutenon mit ionisch hergestelltem, rein syndiotaktischem 1,2-Polybutadien.

3. Die Polymerbildungsreaktionen

Bei niedrigen Umsätzen geht das Reaktionsschema (1)–(5) der initiierten homogenen Polymerisation in Gl. (13)–(17) über, die in der üblichen Kurzschreibweise formuliert sind. Dabei bedeuten R_i und P_i spezifizierte Polymer-Radikale R^* bzw. Polymer-Moleküle P . Der Index i gibt die Zahl der Monomereinheiten (Grundeinheiten, Struktureinheiten) an, welche die Partikel jeweils enthalten, M bedeutet Monomer-Molekül. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen bei 20°C im allge-



meinen in folgender Größenordnung: k_s (AIBN) $\approx 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $k_w \approx 10^{+2}$, $k_b \approx 10^{-2}$, $k_a \approx 10^{+7} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$. Die Polymerbildungsreaktionen sind die Reaktionen (15)–(17). Gl. (18) für die Polymerisationsgeschwindigkeit v_w läßt sich aus Gl. (14) ableiten. Für die Änderung der Radikalkonzentration gilt Gl. (19) oder ihre integrierte Form [Gl. (20)]. Wie Gl. (20) zeigt, wird nach kurzer Reaktionszeit die Funktion $\tanh(2k_s[S](k_{ad} + k_{ak}))^{0.5} t \approx 1$, so daß sich für die Startgeschwindigkeit v_s nach dieser kurzen Induktionsperiode Gl. (21) ergibt.

$$v_w \equiv k_w[M]\sum[R_i] \quad (18)$$

$$d\sum[R_i]/dt = 2k_s[S] - (k_{ad} + k_{ak})(\sum[R_i])^2 \quad (19)$$

$$\sum[R_i] = (2k_s[S]/(k_{ad} + k_{ak}))^{0.5} \tanh(2k_s[S](k_{ad} + k_{ak}))^{0.5} t \quad (20)$$

$$v_s \equiv 2k_s[S] = (k_{ad} + k_{ak})(\sum[R_i])^2 = ((k_{ad} + k_{ak})/k_w^2)(v_w/[M])^2 \quad (21)$$

$$d[R_1]/dt = 2k_s[S] + k_b[M]\sum[R_i] - k_b[M][R_1] - k_w[M][R_1] - (k_{ad} + k_{ak})[R_1]\sum[R_i] \approx 0 \quad (22)$$

$$d[R_i]/dt = k_w[M][R_{i-1}] - k_b[M][R_i] - k_w[M][R_i] - (k_{ad} + k_{ak})[R_i]\sum[R_i] \approx 0 \quad (23)$$

$$d[P_i]/dt = k_b[M][R_i] + k_{ad}[R_i]\sum[R_i] + 0.5k_{ak}\sum_{n=1}^{i-1}[R_n][R_{i-n}] \quad (24)$$

$$H \equiv k_b/k_w + ((k_{ad} + k_{ak})/k_w^2)(v_w/[M])^2 \quad (25)$$

$$K \equiv 0.5(k_{ak}/k_w^2)(v_w/[M])^2 \quad (26)$$

$$[R_i] = H \cdot (1 + H)^{-r} \cdot \sum[R_i] \approx H \cdot e^{-rH} \cdot \sum[R_i] \quad (27)$$

$$d[P_i]/dt = v_w \cdot H \cdot e^{-rH} \cdot (H - K(2 - rH)) \quad (28)$$

$$d\sum[P_i]/dt = v_w \cdot H^{-1} \cdot (H - K(1 - i)) \cdot \Gamma(1 + i) \quad (29)$$

Obwohl das Schema (13)–(17) recht einfach ist, sind die Zeitgesetze (22)–(24) für die Konzentrationen $[R_1]$, $[R_i]$ und $[P_i]$ ziemlich kompliziert. Führt man in Gl. (21) bis (24) die Abkürzungen H und K ein [Gl. (25) und (26)], erhält man Gl. (27) und (28) und nach der Summation über alle die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung (29) für die Bildung der Polymerprodukte sowie die Poisson-Verteilungen [Gl. (30) und (31)], welche die Molekulargewichtsverteilungen der Polymer-Mole-

küle und der Polymer-Radikale wiedergeben (i, j = positive reelle Zahl einschließlich null). Die Gleichungen (30) und (31) gelten ebenfalls ganz allgemein^[21], d. h. für alle Verteilungen (auch für gebrochene i -Werte) und bei Vorliegen aller drei Polymerbildungsreaktionen. $i=0$ entspricht der Häufigkeitsverteilung und $i=1$ der Massenverteilung der Polymer-Partikel.

$$\frac{r[P_i]}{\sum r[P_i]} \approx \frac{d r[P_i] / dt}{d \sum r[P_i] / dt} = \frac{H}{\Gamma(1+i)} \cdot \frac{(rH)^i}{e^{rH}} \cdot \frac{H-K(2-rH)}{H-K(1-i)} \quad (30)$$

$$\frac{r[R_i]}{\sum r[R_i]} \approx \frac{H}{\Gamma(1+i)} \cdot \frac{(rH)^i}{e^{rH}} \quad (31)$$

Häufig operiert man mit den experimentell sehr viel leichter zugänglichen mittleren Polymerisationsgraden [Gl. (32)] und bezeichnet \bar{P} für $i=1; j=0$ als Zahlenmittel \bar{P}_n , für $i=2; j=1$ als Gewichtsmittel \bar{P}_w , für $i=3; j=2$ als z -Mittel \bar{P}_z und für $i=1+\alpha; j=1$ als Viskositätsmittel \bar{P}_η , das mit dem Staudinger-Index $[\eta] = K_\eta (\bar{P}_\eta)^\alpha$ in Beziehung steht. Zuweilen benutzt man auch die Uneinheitlichkeit UE als Kennzahl für die Molekulargewichtsverteilung eines Polymerprodukts [Gl. (33)]; sie liegt zwischen 0.5 und 1.0, vorausgesetzt, daß das Reaktionsgeschehen Gl. (13)–(17) entspricht.

$$(\bar{P})^{1-\alpha} \equiv \frac{\sum r[P_i]}{\sum r[P_i]} \approx \frac{d \sum r[P_i] / dt}{d \sum r[P_i] / dt} = \frac{H-K(1-i)}{H-K(1-j)} \cdot \frac{\Gamma(1+i)}{\Gamma(1+j)} \cdot H^{1-\alpha} \quad (32)$$

$$UE \equiv (\bar{P}_w / \bar{P}_n) - 1 = 1 - 2(K/H)^2 \quad (33)$$

Aus Gl. (27)–(33), für die jeweils die allgemeinste Darstellungsweise^[21] gewählt wurde, geht deutlich hervor, daß bei Polymeren nicht nur die Ausbeute, die Reaktionsgeschwindigkeit usw., sondern auch die Produkteigenschaften (d. h. insbesondere der mittlere Polymerisationsgrad und die Molekulargewichtsverteilung) durch die Reaktionsbedingungen (in erster Linie: Temperatur sowie Initiator- und Monomerkonzentration) bestimmt werden.

Mit den experimentell zugänglichen Größen v_w (aus gravimetrisch oder dilatometrisch ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven) und \bar{P} (aus Molekulargewichtsbestimmungen durch Osmometrie, Lichtstreuung, Viskosität, Endgruppenmethoden oder mit der Ultrazentrifuge sowie v_s (aus dem Initiatorzerfall) erhält man, wie insbesondere Gl. (21), (25) und (26) zeigen, immer nur die Quotienten k_u/k_w und k_a/k_w^2 . Zur Einzelbestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eignet sich die von Chapman et al.^[22] ausgearbeitete und von Melville^[23] in die Polymerisationskinetik eingeführte Methode der intermittierenden Belichtung, bei der eine thermisch initiierte Polymerisation in äquidistanten Intervallen durch photosensibilisierte Polymerisation verstärkt wird. Man kann dann in drei getrennten Experimenten je eine Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmen: bei Dunkelheit ($v_{w,dunk}$), bei kontinuierlicher Belichtung ($v_{w,kont}$) und bei intermittierender Belichtung ($v_{w,int}$). Sind bei intermittierender Belichtung t_h und t_d die Dauer der Helligkeits- und Dunkelheitsperiode, so läßt sich aus der von Mehnert^[24] angegebenen Formel (34) der Quotient k_a/k_w errechnen, und man bekommt damit die Möglichkeit der Einzelbestimmung von k_u , k_w und k_a .

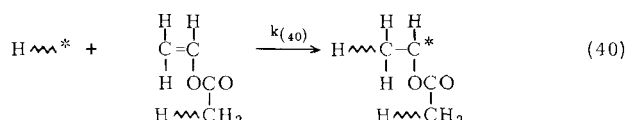
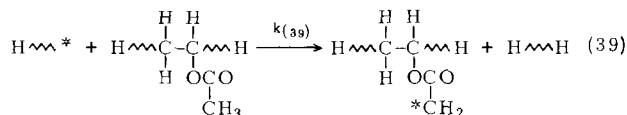
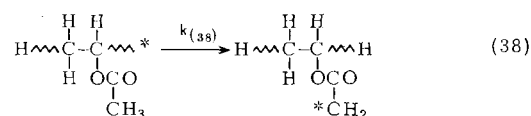
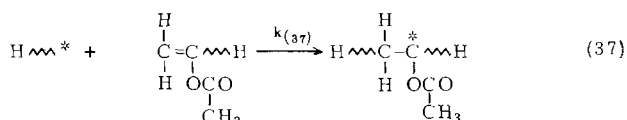
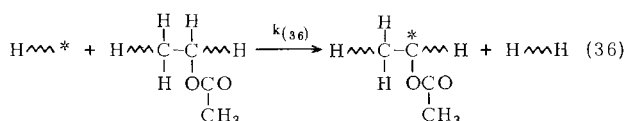
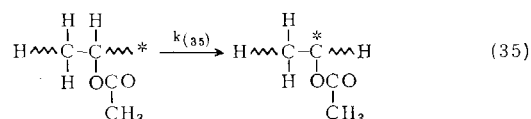
$$\cosh \frac{k_a A}{k_w [M]} = G^2 \cdot \cosh \frac{k_a (B+C)}{k_w [M]} + (1-G^2) \cdot \cosh \frac{k_a (B-C)}{k_w [M]} \quad (34)$$

$$A \equiv (t_h + t_d)(v_w)_{int}; \quad B \equiv t_h(v_w)_{kont}; \quad C \equiv t_d(v_w)_{dunk}; \quad G \equiv \cosh \ln \sqrt{(v_w)_{kont} / (v_w)_{dunk}}$$

4. Die Polymerverzweigungsreaktionen

Die Beziehungen (22)–(33) gelten streng nur für Anfangsbedingungen, d. h. für Umsätze $U \rightarrow 0\%$, denn sowohl die infolge Initiatorverbrauch abnehmende Radikalkonzentration als auch die abnehmende Monomerkonzentration verändern mit steigendem Umsatz zunehmend die Molekulargewichtsverteilung und die von ihr abgeleiteten Werte. Auch die sehr geringe und im allgemeinen vernachlässigbare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Kettenlänge der reagierenden Polymer-Partikel hat eine kleine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung, und zwar zuungunsten der kürzeren Moleküle, zur Folge.

Wesentlich stärker beeinflussen jedoch die Polymerverzweigungsreaktionen diese Funktionen und damit die Produkteigenschaften. Polymerverzweigungsreaktionen sind Folgereaktionen, bei denen Polymer-Radikale und Polymer-Moleküle so in das Reaktionsgeschehen eingreifen, daß verzweigte Polymer-Partikel gebildet werden; die initiierte Vinylacetat-Polymerisation ist dafür ein typisches Beispiel [Gl. (35)–(40)]. Es reagieren Polymer-Radikale a) intramolekular durch Substitution [Gl. (35) und (38)], b) mit Polymer-Molekülen durch Substitution [Gl. (36) und (39)] und c) mit Polymer-Molekülen mit endständigen C=C-Bindungen durch Addition [Gl. (37) und (40)], und es entstehen dabei, da sich an den Verzweigungsstellen wiederum viele Monomer-Moleküle anlagern, hauptkettenverzweigte [Gl. (35)–(37)] und esterverzweigte [Gl. (38)–



(40)] Polymer-Radikale, die schließlich gemäß Gl. (15), (16) oder (17) in entsprechend verzweigte Polymer-Moleküle übergehen. Die Polymerverzweigung ist somit ein Beispiel für den Fall, daß ein Reaktant auf mehreren parallelen Wegen das gleiche Produkt ergeben kann. Dabei ist es nur durch kineti-

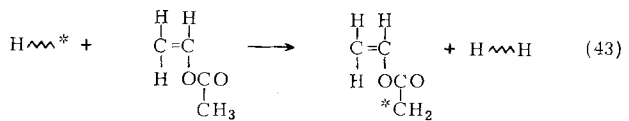
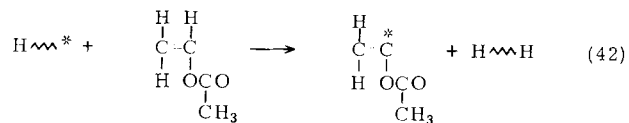
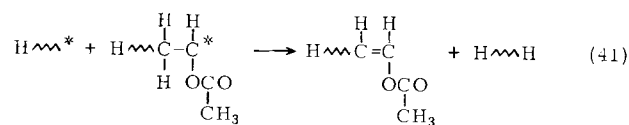
sche Messungen und den Vergleich der Ergebnisse mit vereinfachenden Modellen möglich, die Reaktionsfolgen getrennt zu erfassen.

Die experimentelle Untersuchung der Polymerverzweigung^[25-32] geschah fast ausschließlich am Polyvinylacetat; im allgemeinen wurde bei einer bestimmten Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit das Ansteigen der mittleren Polymerisationsgrade in Abhängigkeit vom Umsatz ermittelt. Einige Arbeitsgruppen haben zusätzlich die Polymerprodukte zum Polyvinylalkohol verseift und anschließend zum Polyvinylacetat reacyliert. Bei dieser Polymerumwandlung werden die esterverzweigten Polymer-Moleküle gespalten und infolgedessen die mittleren Polymerisationsgrade erniedrigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, streuen die von verschiedenen Autoren angegebenen relativen Geschwindigkeitskonstanten ziemlich stark, so daß noch keine endgültigen Angaben über das Ausmaß der einzelnen Polymerverzweigungsreaktionen möglich sind.

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten von Polymerverzweigungsreaktionen bei der Vinylacetat-Polymerisation: die Geschwindigkeitskonstanten der Substitutionsreaktionen (36) und (39) wurden auf k_{38} , die der Additionsreaktionen (37) und (40) auf k_w bezogen.

T [°C]	$\frac{k_{(36)}}{k_u}$	$\frac{k_{(39)}}{k_u}$	$\frac{k_{(37)}}{k_w}$	$\frac{k_{(40)}}{k_w}$	Lit.
70	0.6	0.3	0	1.0	[25]
60		0.93		0.8	[26]
60		0.63		0.8	[29]
60		1.0		0.66	[30]
60	1.4	0.6	0	0.75	[32]

Zur vollständigen Aufklärung der Polymerverzweigungsreaktionen ist es erforderlich, auch jene Reaktionen genau zu kennen, die zu Polymer-Molekülen mit endständigen C=C-Bindungen führen [Gl. (41)–(43)]. Es entsteht ein Polymer-Molekül mit endständiger C=C-Bindung in der Hauptkette a)



bei der Disproportionierungsreaktion (41) und b), wenn sich an das nach Gl. (42) erhaltene Monomer-Radikal Monomer-Molekülanlagern und das auf diese Weise gebildete Polymer-Radikal nach Gl. (15), (16) oder (17) in ein Polymer-Molekül umgewandelt wird; und es entsteht ein Polymer-Molekül mit endständiger C=C-Bindung, die über eine Esterbrücke mit der Hauptkette verbunden ist, wenn das nach Gl. (43) erhaltene Monomer-Radikal sich wie eben geschildert umsetzt.

Während die Existenz der Reaktion (43) mit ihren Folgereaktionen unstrittig ist, nehmen Nozakura et al.^[32] an, daß die Reaktion (42) im Vergleich zur Konkurrenzreaktion (43) ver-

nachlässigt werden kann. Die Reaktionsfolge (41), (37) hat erstmals *Mehnert*^[31, 33, 34] beschrieben. Er stellte beim Polyvinylacetat fest, daß mit abnehmendem Polymerisationsgrad der Anteil der Esterverzweigung abnimmt (der bei langkettigen Polymeren maximal 75–80 % der Gesamtverzweigung beträgt^[35]), der mittlere Gesamtverzweigungsgrad \bar{Z} (\bar{Z} = Zahl der Verzweigungen pro Monomereinheit) jedoch zunimmt. Wie aus Gl. (25) und (32) hervorgeht, sinkt der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P} , wenn H und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit v_w größer wird. Das heißt, bei niedrigem Polymerisationsgrad ist der Anteil der Abbruchsreaktionen an der Polymerbildung gesteigert und damit auch die Bildungsgeschwindigkeit endständiger C=C-Bindungen in der Hauptkette nach Gl. (41) (Abbruch durch Disproportionierung). Das hat zur Folge, daß – bei höheren Umsätzen – auch die Geschwindigkeit der Bildung hauptkettenverzweigter Polymer-Moleküle nach Gl. (37) höher ist. Da diese Verzweigungen von der Verseifung/Reacetylierung nicht erfaßt werden, ist die Interpretation in Einklang mit dem experimentellen Befund. Daß bei der Vinylacetat-Polymerisation der Abbruch durch Disproportionierung erfolgt, haben schon *Funt* und *Pasika*^[36] festgestellt.

Entgegen bisherigen Vermutungen nimmt also bei Polymeren, deren Polymerbildungsreaktion vorwiegend der Disproportionierungsabbruch ist [siehe Gl. (4) und (16)], mit abnehmendem Polymerisationsgrad \bar{P}_n der Gesamtverzweigungsgrad \bar{Z} zu: \bar{P}_n und \bar{Z} hängen nach Gl. (44) vom Umsatz U sowie von k_{aK}/k_{aD} und von $k_{ii}/k_w \cdot ab^{[35]}$.

$$(\bar{P}_n)^{-1} = (k_u/k_w) \cdot (\ln(1 - U)) \cdot (1 - (1/U) - N) - (N \cdot \bar{Z}) \quad (44)$$

$$N \equiv (U - (1 + (k_{\text{ex}}/k_{\text{D}}))\ln(1 - U))/(U + \ln(1 - U))$$

5. Die spontane Polymerisation

Einige Monomere, insbesondere Styrol und seine Derivate, bilden auch ohne Zugabe von Initiatoren Polymere; sie polymerisieren spontan und sind nur durch Zugabe von Inhibitoren zu stabilisieren. Der Mechanismus dieser spontanen Umwandlung ist ebenfalls radikalischer Natur und erst in den letzten Jahren aufgeklärt worden.

Zunächst sei die Frage erörtert, ob nach einem reinen „Molekülmechanismus“ [Gl. (45) und (46)], z. B. in einer Folge von Diels-Alder-Anlagerungen ohne Rückreaktionen, überhaupt Polymere entstehen können. Integriert man die sich aus Gl. (45) und (46) ergebende Differentialgleichung (47) und setzt



$$-d[M]/d\Sigma[P_r] = 2 + 2(k_{465}/k_{455})(\Sigma[P_r]/[M]) \quad (47)$$

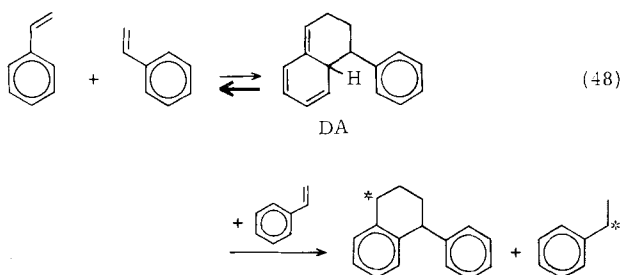
eine Zahlenwerte in die integrierte Gleichung ein, erhält man die Werte in Tabelle 2^[37]. Man sieht aus den Zahlen sofort, daß Start- und Wachstumsreaktion von ganz anderem Charakter ($k_{(46)} \gg k_{(45)}$) sein müssen, wenn sich Makromoleküle bilden, wie es bei der spontanen Styrol-Polymerisation bereits bei sehr niedrigen Umsätzen der Fall ist.

Mayo^[38] war der erste, der eine befriedigende Deutung des Startschritts der spontanen Styrol-Polymerisation gegeben hat. Er formulierte ein Diels-Alder-Gleichgewicht zweier Styrolmoleküle und eine bimolekulare Folgereaktion als Primärradikal-Bildungsreaktion (48). *Kirchner*^[39] konnte diese Zweistufen-

Tabelle 2. Nach Gl. (45)–(47) („Molekülmechanismus“) errechneter mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = U[M]_0 / \Sigma[P_n]$ für mehrere Umsätze $U \equiv 1 - ([M]_t/[M]_0)$ und Quotienten $k_{(46)}/k_{(45)}$. Der Index o bedeutet Konzentration zum Zeitpunkt $t=0$.

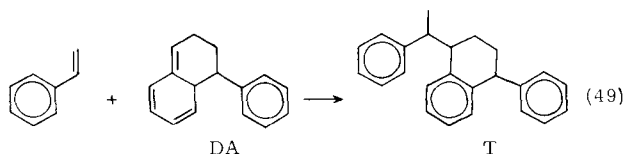
U [%]	$k_{(46)}/k_{(45)}$	\bar{P}_n
100	10^8	$1.4 \cdot 10^4$
1	10^8	$1.0 \cdot 10^3$
100	10^4	$1.4 \cdot 10^2$
1	10^4	$1.1 \cdot 10^1$
100	1	3.1

reaktion bestätigen; er fand bei der Polymerisation von 2,4,6-Trideuteriostyrol bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades einen deutlichen Isotopeneffekt, der ein Hinweis darauf ist, daß das angulare Wasserstoffatom des Diels-Alder-Addukts (DA) in Gl. (48) eine ent-

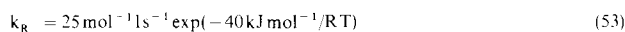
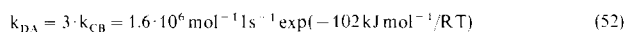


scheidende Rolle spielt. Weiterhin konnten *Buchholz* und *Kirchner*^[40] zeigen, daß die Hauptreaktion des Diels-Alder-Addukts nicht die Rückreaktion in zwei Monomer-Moleküle ist, sondern die Bildung des von *Stein et al.*^[41, 42] bei der spontanen Styrol-Polymerisation entdeckten Trimeren (T) [Gl. (49)], von dem vier Stereoisomere entstehen.

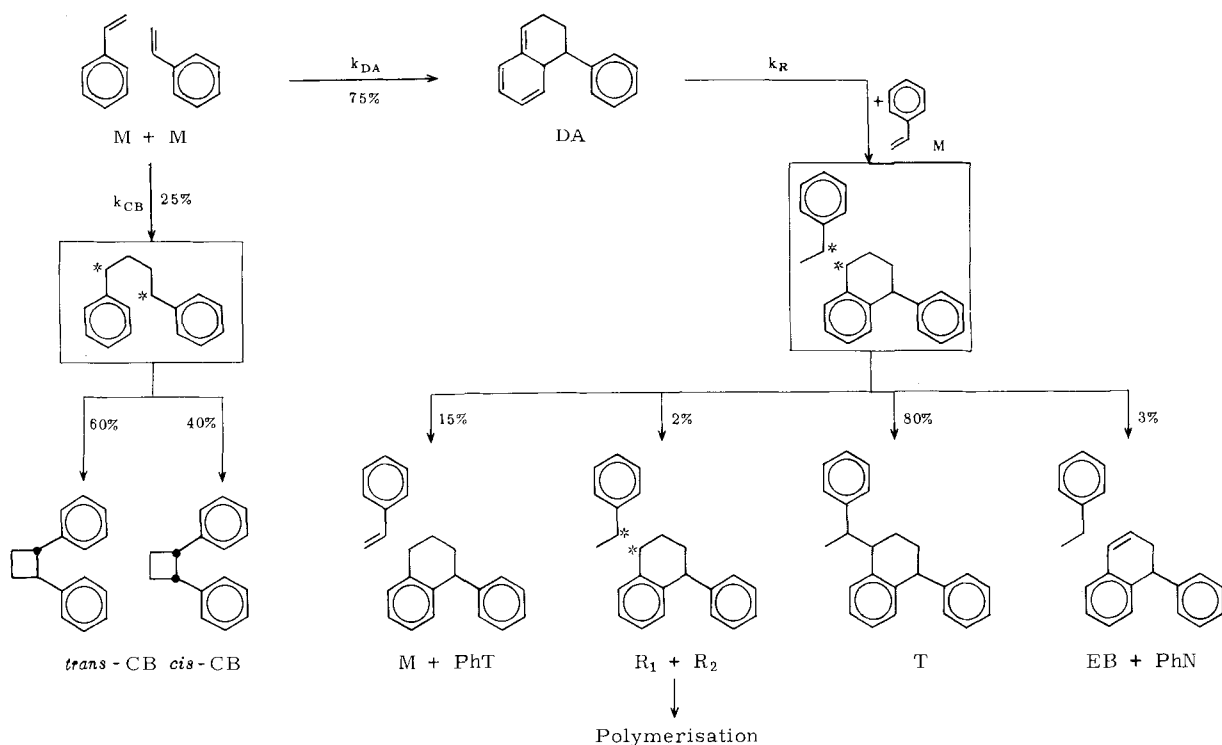
Die quantitative Aufklärung der spontanen Styrol-Polymerisation gelang *Wiesner* und *Mehnert*^[43, 44]. Sie führten zunächst gaschromatographisch eine Produktanalyse aller stabilen Oli-



gomeren [*cis*- und *trans*-Diphenylcyclobutan (CB), Phenyltetralin (PhT), Methylbenzyl(phenyl)tetralin (T), Phenylidihydronaphthalin (PhN)] durch, die bei der spontanen Styrol-Polymerisation auftreten, und ermittelten deren Bildungskinetik. Außerdem untersuchten sie kinetisch die Inhibierung der spontanen Polymerisation mit dem Radikal 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl^[45, 46], das sich wegen seiner Fähigkeit zur schonenden Dehydrierung besonders zur Aufklärung von radikalischen Reaktionsmechanismen eignet. Auf der Grundlage der erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven konnte erstmals das gesamte Reaktionsgeschehen am Analogrechner simuliert werden; es ergaben sich für den Startmechanismus das Reaktionsschema in Abb. 3 und für die Bildung der Primärradikale [Gl. (50) und (51)] schließlich die Arrhenius-Gleichungen (52) und (53).



Auch hier zeigt sich wieder das hoch unspezifische Reaktionsverhalten der Radikale: Die „Käfig“-Radikale können sowohl kombinieren als auch in zwei Varianten disproportionieren, während einige aus dem „Käfig“ herausdiffundieren und die Polyreaktion initiieren. Irgendwelche Rückreaktionen und weitere Teilreaktionen, die von anderen Autoren postuliert wurden, konnten *Wiesner* und *Mehnert* nicht nachweisen. Außerdem gehorchen alle Reaktionen den Woodward-Hoffmann-Regeln.



Im Gegensatz zum Startmechanismus mit seinen vielen Nebenreaktionen ist der eigentliche Polymerisationsvorgang überraschend einfach [Gl. (54)–(56)]. Wie *Wiesner und Mehnert*^[47] anhand von Ultrazentrifugen-Messungen gezeigt haben, beträgt die Uneinheitlichkeit des Polystyrols $UE = 0.5$ (bei 30°C),



$$k_{ak}/k_w^2 = 8.4 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ s exp}(+68 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \quad (56)$$

was nach Gl. (33) auf reinen Kombinationsabbruch hinweist und insbesondere Kettenübertragungen zu den Oligomeren ausschließt. Das gesamte Reaktionsschema [Gl. (50), (51), (54) und (55)] gibt nach Einstellung der quasistationären Konzentrationen für DA und R_i eine zweite Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[M]$ [Gl. (57)–(59)]; das ist in Einklang mit dem von *Sueß et al.*^[48] und *Schulz et al.*^[49] angegeben und von *Kirchner*^[50] bestätigten experimentellen Zeitgesetz $v_w \sim [M]^2$.

$$d[DA]/dt = 0.5 \cdot k_{DA}[M]^2 - k_R[DA][M] \approx 0 \quad (57)$$

$$d\Sigma[R_i]/dt = 2(0.02 \cdot k_R)[DA][M] - k_{ak}(\Sigma[R_i])^2 \approx 0 \quad (58)$$

$$v_w \equiv k_w[M]\Sigma[R_i] = k_w \cdot (0.02 \cdot k_{DA}/k_{ak})^{0.5} [M]^2 \quad (59)$$

Die zu Beginn der spontanen Polymerisation auftretende Induktionsperiode, von der zuerst *Benoit*^[51] berichtet hat und die sich sowohl bei der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch beim Polymerisationsgrad bemerkbar macht, hat ihre Ursache darin, daß zunächst die Konzentration des Diels-Alder-Addukts, des „Initiators der spontanen Polymerisation“, ansteigt und erst später quasistationär wird – im Gegensatz zur initiierten Polymerisation, bei der die Initiatorkonzentration konstant ist. Bei 30°C beträgt die Induktionsperiode 10^4 s ^[44] und die quasistationäre Diels-Alder-Adduktkonzentration $[DA]_{\text{quas}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ^[44]. Während $[DA]_{\text{quas}}$ vom Quotienten k_{DA}/k_R bestimmt wird, ist die Länge der Induktionsperiode nur von k_R abhängig. Gl. (60) beschreibt den Konzentrationsverlauf von $[DA]$ während der Induktionsperiode.

$$[DA] = 0.5 \cdot (k_{DA}/k_R)[M](1 - \exp(-k_R[M]t)) \quad (60)$$

Wie bei der initiierten Polymerisation ist auch bei der spontanen Polymerisation der erste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend, die Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen sind wesentlich höher; bei 30°C gilt näherungsweise die Proportion (61).

$$k_{DA} : k_R : k_w : k_{ak} = 1 : 10^6 : 10^{13} : 10^{19} \quad (61)$$

6. Die heterogene Polymerisation

Einige Polymere sind in ihrem eigenen Monomeren unlöslich, so daß sich während der Substanz-Polymerisation körnige oder gelartige Niederschläge bilden. Man bezeichnet deshalb diese Art der Polymerisation, bei der das Monomere Fällungsmittel für das eigene Polymere ist, als heterogene Polymerisation. Dieser phänomenologische Befund ist jedoch nicht der einzige Unterschied zur homogenen Polymerisation; auch die Reaktionskinetik ändert sich. So ähneln die Umsatz-Zeit-Kurven der heterogenen Polymerisation jenen autokatalytischer Reaktionen mit ihren ausgeprägten Beschleunigungen zu Beginn. In Abb. 4 sind die Umsatz-Zeit-Kurven verschiedener

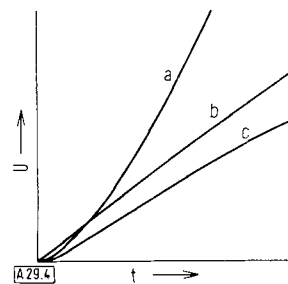


Abb. 4. Umsatz-Zeit-Kurven (qualitativ) a) der heterogenen initiierten Substanz-Polymerisation von Acrylnitril, b) der homogenen initiierten Substanz-Polymerisation von Vinylacetat, c) der homogenen spontanen Substanz-Polymerisation von Styrol.

Polymerisationsarten gegenübergestellt. Wenn man von den Induktionsperioden absieht, ergeben sich folgende experimentell bestätigte Zeitgesetze für die Polymerisationsgeschwindigkeit: bei der heterogenen initiierten Substanz-Polymerisation^[52] Gl. (62) aus Gl. (73), (75) und (76), bei der homogenen initiierten Substanz-Polymerisation Gl. (63) aus Gl. (21) und bei der homogenen spontanen Substanz-Polymerisation Gl. (64) aus Gl. (59).

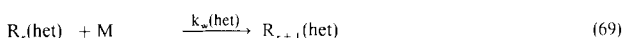
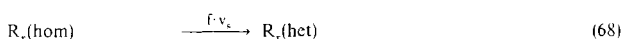
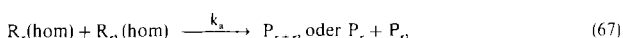
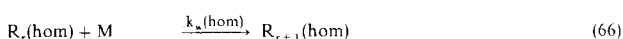
$$v_w \sim [M] \cdot [S]^{0.5} \cdot (k + [S]^{0.5}t) \quad (62)$$

$$v_w \sim [M] \cdot [S]^{0.5} \quad (63)$$

$$v_w \sim [M]^2 \quad (64)$$

Die Kinetik der heterogenen Polymerisation von Acrylnitril untersuchten zuerst *Bamford und Jenkins*^[53–55]. Aus dem von ihnen gefundenen und von einer Reihe weiterer Autoren (zuletzt von *Lewis und King*^[56]) bestätigten experimentellen Zeitgesetz $v_w \sim [S]^{0.9}$ leiteten sie qualitativ die Vorstellung ab, daß ein homogen entstandenes Polymer-Radikal nicht nach Gl. (15)–(17) Polymer-Moleküle bilde, sondern vorher ausfalle und in dem Maße in heterogenem Zustand weiterwache, wie die – zunehmend behinderte – Diffusion von Monomer-Molekülen zu der im Polymerknäuel eingeschlossenen Radikalstelle noch möglich sei (Radikaleinschlußtheorie^[53–55]). Es finde also keine bimolekulare Bildung von Polymer-Molekülen statt, sondern ein langsames „Einschlafen“ des Kettenwachstums eines heterogenen Polymer-Radikals aufgrund der Abnahme der Geschwindigkeitskonstante $k_w(\text{het})$ mit zunehmender Kettenlänge. Tatsächlich konnten *Bamford und Jenkins* durch ESR-Messungen^[57] und Entfärbungsversuche mit dem rotviolettten 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl^[58] nachweisen, daß das isolierte Polymerprodukt Radikaleigenschaften besitzt.

Eine umfassende, quantitative kinetische Analyse der Substanzpolymerisation von Acrylnitril führten erstmals *Marquardt und Mehnert*^[52, 59–62] durch, die das Zeitgesetz $v_w \sim [S]^{0.9}$ nicht bestätigen konnten und stattdessen das Zeitgesetz (62) fanden. Sie entwickelten eine verbesserte Dilatometermeßtechnik zur Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven heterogener Polymerisationen und verwendeten ein neues Auswer-



teverfahren. Das Ergebnis ihrer Untersuchungen war das Reaktionsschema (65)–(69) für Acrylnitril.

Diesem Mechanismus liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Kettenwachstumsreaktion (66) wesentlich schneller verläuft (die Zeit τ zwischen zwei Anlagerungen beträgt nur $\tau = (k_w[M])^{-1} \approx 10^{-4}$ s) als der Fällungsvorgang (68) von zunächst in homogenem Zustand wachsenden Polymer-Radikalen, d. h., daß der allergrößte Teil der Polymer-Radikale $R_p(\text{hom})$ in bimolekularen Abbruchsreaktionen (67) in Polymer-Moleküle umgewandelt wird, die anschließend ausfallen, und daß nur ein sehr kleiner Bruchteil f (f = Polymer-Radikal-Ausfallfaktor) der Polymer-Radikale heterogen wird [Gl. (68)]. Die heterogenen Polymer-Radikale $R_p(\text{het})$ wachsen dann mit konstanter Geschwindigkeitskonstante $k_w(\text{het})$ weiter [Gl. (69)], sind jedoch wegen ihrer Unbeweglichkeit an Abbruchsreaktionen nicht merkbar beteiligt. Die Verzweigungsreaktionen (35) und (36) finden vermutlich statt.

Diese einfache Interpretation konnten Marquardt und Mehnert^[52] in mehrfacher Hinsicht untermauern. Es ergeben sich:

$$-d[S] \, dt \approx 0.5 \cdot v_s = k_s[S] \quad (70)$$

$$[S] = [S]_0 \cdot \exp(-k_s t) \quad (71)$$

$$d\Sigma[R_p(\text{hom})] \, dt = 2k_s[S](1-f) - k_a(\Sigma[R_p(\text{hom})])^2 \quad (72)$$

$$\Sigma[R_p(\text{hom})] \sim [S]^{0.5} \sim [S]_0^{0.5} \cdot \exp(-0.5 \cdot k_s t) \quad (73)$$

$$d\Sigma[R_p(\text{het})] \, dt \approx f v_s = 2fk_s[S] = 2fk_s[S]_0 \cdot \exp(-k_s t) \quad (74)$$

$$\Sigma[R_p(\text{het})] \sim [S]_0 \cdot (1 - \exp(-k_s t)) \quad (75)$$

Gl. (70) und (71) aus Gl. (65); Gl. (72) und (73) aus Gl. (65), (67) und (71) unter Berücksichtigung von Gl. (20) und (21), und Gl. (74) und (75) aus Gl. (68) und (71). Werden nun Gl. (73) und (75) in Gl. (76) eingesetzt und wird Gl. (76) anschließend integriert, erhält man mit $U \equiv 1 - ([M]/[M]_0)$ Gl. (77). Mit diesem integrierten Zeitgesetz (77) können die Meßergebnisse sehr gut beschrieben werden.

Bei der Auftragung experimentell gewonnener Daten in Y-gegen-t-Diagrammen ergeben sich jeweils Geraden, deren Ordinatenabschnitte proportional $[S]_0^{0.5}$ und deren Steigungen proportional $[S]_0^{1.0}$ sind (der Index 0 bedeutet Konzentration

$$-d[M] \, dt \approx v_w \approx k_w(\text{hom})[M] \Sigma[R_p(\text{hom})] + k_w(\text{het})[M] \Sigma[R_p(\text{het})] \quad (76)$$

$$Y \equiv \frac{-\ln(1-U)}{1 - \exp(-0.5 \cdot k_s t)} = k'[S]_0^{0.5} + k''[S]_0 \quad (77)$$

zum Zeitpunkt $t=0$). Der erste Term in Gl. (77) entspricht dem Kettenwachstum homogen vorliegender und der zweite Term jenem heterogen vorliegender Polymer-Radikale. Da letztere nicht abbrechen, nimmt ihre Konzentration mit der Reaktionszeit t zu. Für die in den Konstanten k' und k'' in Gl. (77) enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen (65)–(69) ergaben sich Gl. (78) und (79). Der relativ stark temperaturabhängige Polymer-Radikal-Ausfallfaktor f liegt bei 50°C zwischen 10^{-2} und 10^{-3} und die Geschwindigkeitskonstante $k_w(\text{het})$ erwartungsgemäß zwischen 10^2 und $10^3 \, \text{mol}^{-1} \, \text{s}^{-1}$, also in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur^[54] für $k_w(\text{hom})$ angegebenen Werte. Eine weitere Stütze für die Reaktionen (65)–(69) ist die Tatsache, daß Bumford et al.^[63] für die homogene Lösungspolymerisation von Acrylnitril bei 60°C einen k_a/k_s^2 -Wert erhielten, der nur 40% höher liegt als der von Marquardt und Mehnert^[52] für die Substanz-Polymerisation nach einem wesentlich verbesserten Verfahren ermittelte Wert.

Bei der heterogenen initiierten Polymerisation treten — ähnlich wie bei der spontanen Polymerisation — meßbare Induk-

$$k_a/k_s^2(\text{hom}) = 7 \cdot 10^{-8} \, \text{mol}^{-1} \, \text{s} \exp(+60 \, \text{kJ mol}^{-1}/RT) \quad (78)$$

$$f \cdot k_w(\text{het}) = 3 \cdot 10^{-12} \, \text{mol}^{-1} \, \text{s}^{-1} \exp(-80 \, \text{kJ mol}^{-1}/RT) \quad (79)$$

tionsperioden t_{ip} auf, deren Länge hier von der Initiatorkonzentration abhängt: $t_{ip} \sim [S]_0^{-0.5}$. Auch dieser experimentelle Befund^[52] steht im Einklang mit der Vorstellung, daß zu Beginn der Reaktion nur der Anteil der homogenen Polymerisation das Reaktionsgeschehen bestimmt. Marquardt und Mehnert^[52] leiteten diese Proportionalität aus dem Schema (13)–(17) ab.

7. Die Fällungspolymerisation

Methacrylnitril verhält sich bei der Polymerisation völlig anders als Acrylnitril^[64, 65]. Die Umsatz-Zeit-Kurven zeigen bei sehr guter Rührung des Reaktorinhalts den gleichen Verlauf wie bei der homogenen initiierten Substanz-Polymerisation mit der Ausnahme, daß Induktionsperioden auftreten, deren Länge proportional $[S]_0^{-0.5}$ ist.

Es liegt daher der Schluß nahe, daß die Substanz-Polymerisation von Methacrylnitril eine homogene Polymerisation ist und keinerlei Polymer-Radikale ausfallen. Dafür spricht auch das experimentelle Zeitgesetz (63), das von mehreren Autoren^[65–68] übereinstimmend gefunden wurde. Der für die Substanz-Polymerisation ermittelte k_a/k_s^2 -Wert hat die gleiche Größenordnung wie bei der Lösungspolymerisation. Da lediglich „fertige“ Polymer-Moleküle wegen ihrer begrenzten Löslichkeit sukzessiv ausfallen, wird diese Art der Polymerisation als Fällungspolymerisation bezeichnet.

8. Die Zweiphasen-Polymerisation

Ein völlig anderes Bild ergibt sich, wie Marquardt und Mehnert^[64, 65] gezeigt haben, wenn die Substanz-Polymerisation von Methacrylnitril ohne Rühren durchgeführt wird. Bei dieser Reaktionsführung tritt nämlich schon nach kurzer Zeit eine zweite AIBN/Monomer/Polymer-Phase II auf, in der ebenfalls eine homogene Polymerisation stattfindet, so daß sich aus Gl. (80) mit Gl. (21) das Zeitgesetz (81) ergibt, in dem das Gesamtvolumen $V = V_I + V_{II}$ ist.

$$v_w \equiv (V_I/V) \cdot k_w I [M] \Sigma[R_p]_I + (V_{II}/V) \cdot k_w II [M] \Sigma[R_p]_{II} \quad (80)$$

$$v_w \equiv (V_I/V) \cdot (v_s \cdot k_s^2/k_a R^{0.5} [M]_I) + (V_{II}/V) \cdot (v_s \cdot k_s^2/k_a R^{0.5} [M]_{II}) \quad (81)$$

Tatsächlich fanden Engel und Mehnert^[69] bei der Auftrennung der Polymerprodukte durch Gelchromatographie und Ultrazentrifugierung eine bimodale Molekulargewichtsverteilung, welche die Vorstellung der Zweiphasen-Polymerisation direkt bestätigt. Bei gut durchmischem Reaktorinhalt tritt keine bimodale Verteilung auf^[65]. Überraschend ist, daß nun bei der Polymerisation von Methacrylnitril ohne Rühren eine Reaktionsbeschleunigung beobachtet wird. Dieser Befund^[65] läßt sich jedoch ebenfalls qualitativ anhand von Gl. (81) deuten. Mit der Zeit nimmt nämlich V_I zugunsten von V_{II} ab und, da $k_{aII} < k_{aI}$ ist, resultiert eine Vergrößerung von v_w , die sich im Experiment als Reaktionsbeschleunigung äußert. Die Abbruchkonstante k_a ist bei der Radikal-Polymerisation eine diffusionskontrollierte Größe und infolgedessen näherungsweise umgekehrt proportional der Viskosität. Da die Viskosität der Phase II jedoch wesentlich höher als die der Phase I ist, folgt $k_{aII} < k_{aI}$.

9. Ausblick

Zur Gewinnung polymerkinetischer Ergebnisse ist eine aufwendige experimentelle Technik notwendig. Das Monomere muß vorher sehr gründlich gereinigt und insbesondere von Sauerstoff befreit werden, der naturgemäß die radikalische Polymerisation stark beeinflusst. Im allgemeinen reichen Reinigungsoperationen wie Rektifikation und Entgasen noch nicht aus; das Monomere muß zusätzlich mit etwas Initiator anpolymerisiert werden. Erst das aus diesem Vorpolymerisat im Hochvakuum abdestillierte Monomere ist für polymerkinetische Untersuchungen rein genug. Wegen des großen Dichteunterschieds zwischen Monomerem und Polymerem kann man die während der Reaktion beobachtbare Abnahme des Reaktionsvolumens als Maß für den Umsatz heranziehen (Dilatometrie), wenn man vorher mit gravimetrischen Bestimmungen eine Eichbeziehung zwischen der Volumenkontraktion und dem Umsatz aufstellt. Dadurch vereinfacht sich die Ermittlung von Umsatz-Zeit-Kurven sehr wesentlich. Für heterogene Polymerisationen muß allerdings die dilatometrische Methode modifiziert werden^[59]. Bei der Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit ist zu beachten, daß sich – wegen der Volumenänderung während der Reaktion – die zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration von der Polymerisationsgeschwindigkeit beträchtlich (bei der Acrylnitril-Polymerisation bis zu 56%) unterscheidet^[59].

Auf die analytischen Methoden zur Bestimmung von mittleren Polymerisationsgraden wurde bereits hingewiesen. Molekulargewichtsverteilungen lassen sich mit Hilfe der Ultrazentrifuge, der Gelpermeationschromatographie sowie der fraktionierenden Fällung ermitteln. Bei einer Weiterentwicklung und Verfeinerung der Methoden zur Charakterisierung von Polymerprodukten wird es gelingen, zusätzliche Informationen zur Verbesserung der Polymerisationstechnik und der Qualität technischer Produkte zu gewinnen und unser Wissen über das Reaktionsgeschehen bei der radikalischen Polymerisation zu vervollständigen. Insbesondere fehlen noch detaillierte Kenntnisse über die nicht homogen verlaufenden Polymerisationen (z. B. über die Vinylchlorid-Polymerisation) sowie über den im vorliegenden Fortschrittsbericht nur qualitativ diskutierten Einfluß der Durchmischung auf den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen, die in dispersen Zweiphasensystemen ablaufen.

Herrn Prof. Dr. Franz Patat danke ich für stets fördernde Unterstützung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Wirtschaft (über die AIF und die Dechema), der Fonds der Chemischen Industrie und die Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützten einige der erwähnten eigenen Arbeiten. Dafür danke ich auch an dieser Stelle.

Eingegangen am 28. März 1974,
ergänzt am 12. August 1974 [A 29]

- [1] F. A. Bovey: The High Resolution NMR-Spectroscopy of Polymers, in A. D. Jenkins; Progress in Polymer Science. Band 3, Pergamon Press, Oxford 1971.
- [2] P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [3] U. Kador u. P. Mehnert, Makromol. Chem. 144, 29 (1971).
- [4] K. Matsuzaki, T. Uryu, A. Ishida, T. Ohki u. M. Takenchi, J. Polym. Sci. A-1, 5, 2167 (1967).
- [5] G. Svegliado, G. Tulamini u. G. Vidotto, J. Polym. Sci. A-1, 5, 2875 (1967).
- [6] G. Tulamini u. G. Vidotto, Makromol. Chem. 100, 48 (1967).
- [7] H. G. Elias u. P. Göldi, Makromol. Chem. 144, 85 (1971).

- [8] J. Bargon, K. H. Hellwege u. U. Johnsen, Makromol. Chem. 95, 187 (1966).
- [9] F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson u. R. L. Kornegay, J. Phys. Chem. 71, 312 (1967).
- [10] F. A. Bovey, J. Polym. Sci. 46, 59 (1960).
- [11] S. Okuzawa, H. Hirai u. S. Makishima, J. Polym. Sci. A-1, 7, 1039 (1969).
- [12] T. G. Fox u. H. W. Schnecko, Polymer 3, 575 (1962).
- [13] K. Matsuzaki, T. Uryu u. K. Ito, Makromol. Chem. 126, 292 (1969).
- [14] A. Yamada u. M. Yanagita, Intern. Symposium on Macromolecular Chemistry (IUPAC), Budapest, Preprints Band 3, S. 253 (1969).
- [15] Y. Iwakura, F. Toda, T. Ito u. K. Aoshima, Makromol. Chem. 104, 26 (1967).
- [16] J. W. L. Fordham, J. Polym. Sci. 39, 321 (1959).
- [17] C. E. H. Bawn, W. H. Janes u. A. M. North, J. Polym. Sci. C 4, 427 (1964).
- [18] H. Fischer, Kolloid-Z. Z. Polym. 206, 131 (1965).
- [19] K. Messmer u. P. Mehnert, Colloid Polym. Sci. 252, 97 (1974).
- [20] K. Messmer u. P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [21] P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [22] D. L. Chapman, F. Briers u. E. Walters, J. Chem. Soc. 1926, 562.
- [23] H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. A 163, 151 (1937).
- [24] P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [25] O. L. Wheeler, E. Lavin u. R. N. Crozier, J. Polym. Sci. 9, 157 (1952).
- [26] D. J. Stein, Makromol. Chem. 76, 170 (1964).
- [27] G. V. Schulz u. D. J. Stein, Makromol. Chem. 52, 1 (1962).
- [28] F. Patat u. J. A. Potchinkor, Makromol. Chem. 23, 54 (1957).
- [29] W. W. Graessley u. H. M. Mittelhauser, J. Polym. Sci. A-2, 5, 431 (1967).
- [30] W. W. Graessley, R. D. Hartung u. W. C. Uy, J. Polym. Sci. A-2, 7, 1919 (1969).
- [31] P. Mehnert, Intern. Symposium on Macromolecular Chemistry (IUPAC), Budapest, Preprints Band 3, S. 289 (1969).
- [32] S. Nozakura, Y. Morishima u. S. Murahashi, J. Polym. Sci. 10, 2853 (1972).
- [33] P. Mehnert, Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 587 (1973).
- [34] F. Patat u. P. Mehnert, Monatsh. Chem. 98, 538 (1967).
- [35] P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [36] B. I. Funt u. W. Pasika, Can. J. Chem. 38, 1865 (1960).
- [37] P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [38] F. R. Mayo, Intern. Symposium on Macromolecular Chemistry (IUPAC), Moskau, Preprints Band 2, S. 11 (1960).
- [39] K. Kirchner, Makromol. Chem. 96, 179 (1966).
- [40] K. G. Buchholz u. K. Kirchner, Angew. Makromol. Chem. 13, 127 (1970).
- [41] D. J. Stein u. H. Mosthaf, Angew. Makromol. Chem. 2, 39 (1968).
- [42] J. Kurze, D. J. Stein, P. Simak u. R. Kaiser, Angew. Makromol. Chem. 12, 25 (1970).
- [43] J. Wiesner u. P. Mehnert, Makromol. Chem. 165, 1 (1973).
- [44] J. Wiesner u. P. Mehnert, Chem.-Ing.-Tech. 45, 1269 (1973).
- [45] J. Wiesner u. P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [46] J. Wiesner u. P. Mehnert, Kolloid-Z. Z. Polym. 251, 607 (1973).
- [47] J. Wiesner u. P. Mehnert, unveröffentlicht.
- [48] H. Sueß, K. Pilch u. H. Rudorfer, Z. Phys. Chem. A 179, 361 (1937).
- [49] G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, Z. Phys. Chem. B 43, 385 (1939).
- [50] K. Kirchner, Makromol. Chem. 128, 150 (1969).
- [51] H. Benoit u. C. Loucheux, C. R. Acad. Sci. 251, 382 (1960).
- [52] K. Marquardt u. P. Mehnert, Makromol. Chem. 175 (1974), im Druck.
- [53] C. H. Bamford u. A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc. A 216, 515 (1953).
- [54] C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins u. P. F. Onyon: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, Butterworths, London 1958, S. 111.
- [55] A. D. Jenkins in G. E. Ham: Vinyl Polymerization. Marcel Dekker, New York 1967, Part 1, S. 377.
- [56] O. G. Lewis u. L. M. King, Advan. Chem. Ser. 91, 25 (1969).
- [57] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, M. C. R. Symons u. M. G. Townsend, J. Polym. Sci. 34, 181 (1959).
- [58] C. H. Bamford u. A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc. A 228, 220 (1955).
- [59] K. Marquardt u. P. Mehnert, Angew. Makromol. Chem. 28, 177 (1973).

- [60] K. Marquardt u. P. Mehnert, Chem.-Ztg. 97, 564 (1973).
 [61] K. Marquardt u. P. Mehnert, Angew. Makromol. Chem. 38, 155 (1974).
 [62] K. Marquardt u. P. Mehnert, Colloid Polym. Sci., im Druck.
 [63] C. H. Bamford, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Trans. Faraday Soc. 58, 1212 (1962).
 [64] K. Marquardt u. P. Mehnert, Naturwissenschaften 60, 476 (1973).

- [65] K. Marquardt u. P. Mehnert, unveröffentlicht.
 [66] K. Noma, Y. Kawegishi u. M. Niwa, Chem. High Polym. (Kobunshi Kagaku) 26, 708 (1969).
 [67] F. Engel u. P. Mehnert, unveröffentlicht.
 [68] N. Grassie u. E. Vance, Trans. Faraday Soc. 52, 727 (1956).
 [69] F. Engel u. P. Mehnert, Naturwissenschaften 58, 96 (1971).

α -Metallierte Isocyanide in der Organischen Synthese

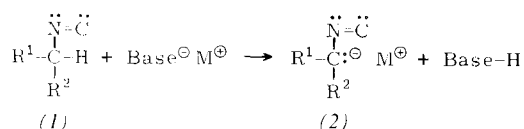
Von Dieter Hoppe^[*]

Neue synthetische
Methoden (6)

α -Alkalimetallierte Isocyanide – zugänglich aus Isocyaniden und Basen – gestatten die nucleophile Einführung von (maskierten) α -Aminoalkylgruppen. Ein intramolekularer Ringschluß kann folgen, wenn sich ein Nucleophil in das Elektronensextett des Isocyanid-Kohlenstoffs einlagert. Die Umsetzung der α -alkalimetallierten Isocyanide mit Elektrophilen gestattet die schnelle und ergiebige Synthese u.a. von 2- und 3-Aminoalkoholen, geradkettigen, verzweigten sowie β -funktionellen α -Aminosäuren, Olefinen, Vinylisocyaniden und einer Vielzahl vorwiegend fünf-, aber auch sechs- und siebengliedriger Aza-, Diaza-, Oxaza- und Thiaza-Heterocyclen.

1. Einleitung

Während die aktivierende Wirkung der Cyangruppe^[1] schon seit nahezu hundert Jahren bekannt ist, haben Schöllkopf und Gerhart^[2] erst 1968 gefunden, daß auch die Isocyanogruppe α -ständige Wasserstoff acidifiziert.



Die α -metallierten Isocyanide (2) haben sich in den wenigen Jahren seit ihrer Entdeckung bereits als wertvolle Reagentien für die organische Synthese erwiesen^[3], und es ist denkbar, daß sie in Zukunft präparativ ebenso wichtig werden wie die metallierten Cyanide. Die synthetische Bedeutung der Verbindungen (2) basiert einerseits auf dem metallierten (d.h. anionisierten) Kohlenstoffatom, das sie zur Anlagerung an elektrophile Zentren befähigt, andererseits ermöglicht der „zweibindige“ Isocyanid-Kohlenstoff^[4, 5] eine anschließende Hetero-Cyclisierung. Da die Isocyanogruppe im Säuren zur Aminofunktion verseift wird, sind die metallierten Isocyanide (2) maskierte α -Amino-Carbanionen und erlauben die nucleophile Einführung einer α -Aminoalkylgruppe in organische und anorganische Moleküle.

Alkylisocyanide (1) erhält man aus Formamiden bequem und in hohen Ausbeuten durch Wasserabspaltung^[5, 4] mit Phosgen^[6], Phosphoroxidchlorid^[7], Toluolsulfonylchlorid^[8], Triphenylphosphan/Tetrachlormethan^[9] oder Thionylchlorid/Dimethylformamid^[10] in Gegenwart von Basen. Mit der Makosza-Variante^[11] der Hofmannschen Carbylamin-Reaktion^[12] lassen sich alkaliunempfindliche Isocyanide darstellen.

2. Zur Metallierung der Isocyanide

Isocyanide (1), die keine α -Wasserstoffatome tragen, addieren Grignard-^[13] und Lithium-Verbindungen^[14] an die Isocyanid-Gruppe zu Metall-Aldiminen; die Lithium-Derivate wurden als Acylanionen-Äquivalente angewendet^[15]. Ganz anders verläuft die Umsetzung von z. B. Methylisocyanid (3a) (s. Tabelle 1) mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -70°C ; der α -Wasserstoff wird gegen Lithium ausgetauscht^[2]. Das Isocyan-methylolithium (4a)^[16] wurde durch Reaktionen mit Carbonylverbindungen^[17] nachgewiesen (vgl. Abschnitt 4). In der Folgezeit zeigte sich, daß auch andere Alkylisocyanide, wie Allyl- (5)^[2], Benzyl- (7)^[2] und Cyclopropylisocyanide (9)^[18], also solche, deren zugrundeliegende Kohlenwasserstoffe nach der Cram'schen Aciditätsskala^[19] ebenso sauer oder saurer als Methan sind, von n-Butyllithium glatt metalliert werden.

Isocyanide mit kräftig elektronenziehenden Substituenten in α -Stellung, wie α -Isocyanalkansäureester (15), α -Isocyanalkannitrile (17), Arensulfonylmethylisocyanide (23) und α -Isocyanmethanphosphorsäureester (25) lassen sich bereits mit schwächeren Basen, z. B. Kalium-tert.-butanolat, Natriumhydrid, Natriumäthanolat oder gar tertiären Aminen vollständig oder teilweise anionisieren. Über die bislang metallierten Grundtypen^[128, 129] und die Reaktionsbedingungen gibt Tabelle 1 Auskunft.

Die Ursache für die acidifizierende Wirkung der Isocyanogruppe ist noch nicht völlig geklärt; es wird eine Dipolstabilisierung des Anions^[20] vermutet^[127].

Bei den weniger aciden α -alkylsubstituierten Isocyaniden wie Cyclohexyl-^[21] und n-Butylisocyanid^[22] versagt n-Butyllithium selbst in Gegenwart von N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin oder Hexamethylphosphorsäuretriamid^[23], da hier die α -Addition die Oberhand gewinnt. In diesen Fällen kann aber die Metallierung durch starke, wenig nucleophile Basen, z. B. Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid^[24], in situ erzwun-

[*] Dr. D. Hoppe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2