

# $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimide und -polycarbodiimide sowie ihre Derivate

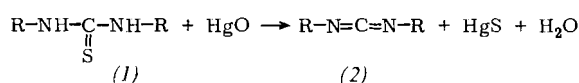
Von Kuno Wagner, Kurt Findeisen, Walter Schäfer und Werner Dietrich<sup>[\*]</sup>

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchungen auf dem Gebiet der niedermolekularen, oligomeren und polymeren  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimide und -polycarbodiimide waren nicht nur für diese selbst von Bedeutung, sondern sie brachten – wie so häufig in der Chemie – auch andere interessante Ergebnisse mit sich: originelle neue Synthesemethoden, Erkenntnisse über Eigenschaften niedermolekularer Carbodiimide und Phosphanimid-Derivate sowie über Fragmentierungsreaktionen von Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff enthaltenden viergliedrigen Heterocyclen und ein besseres Verständnis des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens sind einige der Nebenprodukte dieser Forschung. „Hochtemperatur“- und „Tiefemperatur“-Polycarbodiimidbildung, ihre Homogen- und Heterogenkatalyse und die zentrale Bedeutung von Vier-ringfragmentierungsmechanismen unter Bildung von Phosphanimid-Derivaten werden beschrieben. Eine Vielfalt von Derivatisierungsreaktionen oligomerer und hochmolekularer Polycarbodiimide und Polyuretonimine ermöglicht, interessante Bausteine des Diisocyanat-Polyadditions- und -Polykondensationsverfahrens zu synthetisieren. Die in-situ-Herstellung von Polycarbodiimiden über Matrix-Reaktionen in elastischen Polyurethan-Weichschaumstoffen führt unter symmetrisch ablaufenden, starken Wachstumsvorgängen zu einer zellförmigen Stoffanordnung; es werden so Kombinationsschaumstoffe mit erhöhter Carbonisierungstendenz erhalten. Auf einige technische Verwendungen von  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimiden, von hochmolekularen, vernetzten Polyuretonimininen und von Polycarbodiimid-Schaumstoffen wird hingewiesen.

## 1. Alte und neue Methoden zur Synthese niedermolekularer Carbodiimide

Vor mehr als 100 Jahren beschrieb *Weith*<sup>[1]</sup> als erster die Stoffklasse der Carbodiimide. Damit begann die intensive Untersuchung dieser reaktiven Verbindungen, für deren

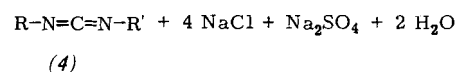
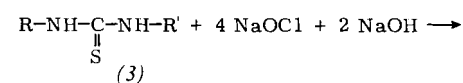


Herstellung die unterschiedlichsten Methoden gefunden wurden<sup>[2]</sup>. Die cumulierten Doppelbindungen verleihen diesen Substanzen ihre große Reaktionsfähigkeit, vor allem bei Additionen und Cycloadditionen, so daß sie vielseitig verwendbare Bausteine in der Heterocyclensynthese sind.

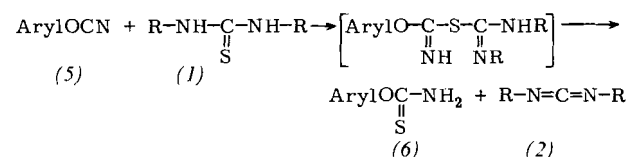
Carbodiimide, insbesondere Dicyclohexylcarbodiimid, sind als wasserabspaltende Reagentien bei Peptidsynthesen<sup>[3]</sup> – nicht zuletzt an polymeren Trägern (Merrifield-Synthese<sup>[4]</sup>) – von Bedeutung.

Zahlreiche Methoden zur Synthese niedermolekularer Carbodiimide wurden von *E. Schmidt* et al.<sup>[5–10]</sup> entwickelt. *N,N'*-Dialkylthioharnstoff-Derivate (3) werden durch alkalische Hypochlorit-Lösung unterhalb 0°C in sehr guten Ausbeuten zu Carbodiimiden oxidiert, eine Reaktion, die

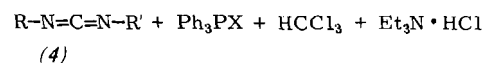
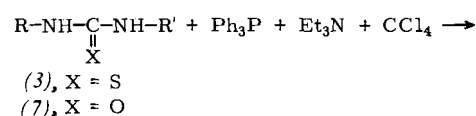
sich durch eine große Anwendungsbreite auszeichnet. Die Herstellung oligomerer oder hochmolekularer Carbodiimide mit mehr als zwei Carbodiimid-Einheiten im Molekül stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, selbst bei Verwendung hochwirksamer Phasentransferkatalysatoren<sup>[11]</sup>.



*Grigat* und *Pütter*<sup>[12]</sup> gelang es, aus aromatischen Cyanaten (5) durch Umsetzung mit *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoff-Derivaten (1) in guten Ausbeuten Carbodiimide herzustellen.

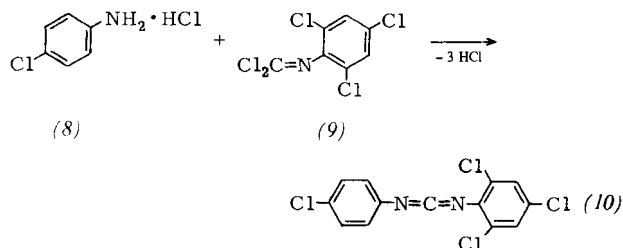


Die Harnstoff-Derivate (3) und (7) lassen sich – wie *Appel* et al.<sup>[13]</sup> fanden – mit  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Et}_3\text{N}/\text{CCl}_4$  in Ausbeuten von über 90% zu Carbodiimiden umsetzen.

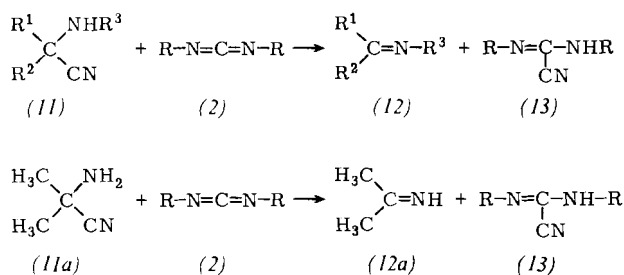


[\*] Dr. K. Wagner, Dr. K. Findeisen, Dr. W. Schäfer  
Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Bayer AG  
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Dr. W. Dietrich  
Anwendungstechnische Abteilung der Sparte Polyurethane, Bayer AG  
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk

Eine Methode zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Carbodiimide, die von uns weiter ausgebaut wurde, ist die Reaktion von Isocyanid-dichloriden (9) mit Aminhydrochloriden (8) in einem inerten organischen Lösungsmittel<sup>[14]</sup>.



Wir fanden, daß mit aliphatischen Carbodiimiden (2) Blausäure aus  $\alpha$ -Amino-nitrilen (11) leicht abgespalten wird<sup>[15]</sup>. Auf diesem Wege gelang es erstmals, 2-Propanimin (12a) zu erhalten, das vom ebenfalls entstehenden Cyanformamidin-Derivat (13) destillativ abgetrennt werden kann.



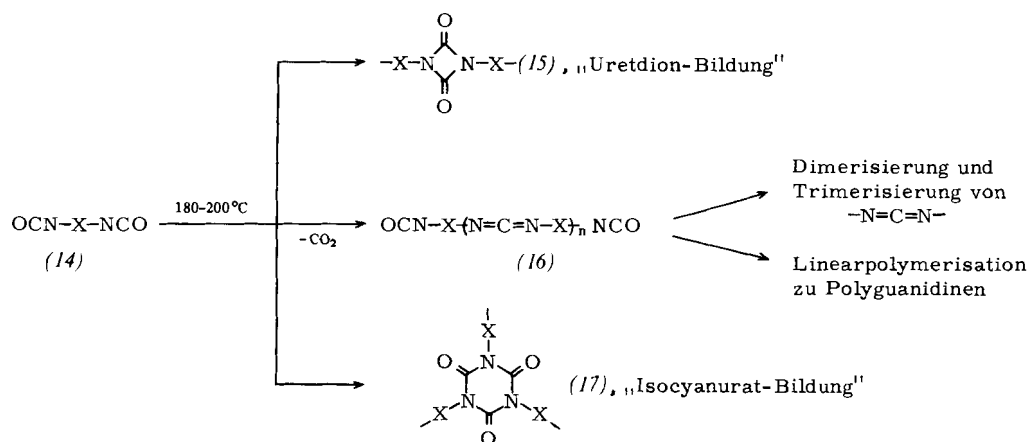
Alle genannten Methoden zur Herstellung niedermolekularer Carbodiimide versagen aus unterschiedlichen Gründen bei der Synthese oligomerer oder polymerer Polycarbodiimide.

## 2. Weiterentwicklungen zur Synthese oligomerer $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimide und -polycarbodiimide

Das von *Otto Bayer* 1937 konzipierte und von seinen Mitarbeitern ausgebaute Diisocyanat-Polyadditionsverfahren<sup>[16,17]</sup> warf sehr bald Fragen nach der Existenzfähigkeit von Diisocyanato-carbodiimiden, nach deren Lagerbeständigkeit und nach Nebenreaktionen bei der Herstellung von Polyisocyanaten auf.

Die Chemie der Polyurethane, deren Grundstein von *O. Bayer* et al. vor über vierzig Jahren gelegt wurde, hat mittlerweile weltweit große technische Bedeutung erlangt, da Polyurethane heute zu den vielseitigsten Kunststoffen zählen. Die niedermolekularen und oligomeren Bausteine des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens umfassen eine große Zahl interessanter funktioneller oder heterofunktioneller Verbindungen. Schon für *O. Bayer*<sup>[18]</sup> stellte sich die Frage, ob Isocyanato-carbodiimide synthetisierbar sind und in welcher Weise sich Diisocyanato-carbodiimide, also Verbindungen mit drei cumulierten Doppelbindungssystemen im Molekül, über Cycloadditionen zu interessanten neuen Monomeren mit heterofunktionellen Gruppen unterschiedlicher Reaktivität stabilisieren. Ob ein Diisocyanat-Polykondensationsverfahren zu hochmolekularen  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimiden führen würde, erschien zunächst völlig ungewiß.

Die Herstellung monomerer  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimide sowie polymerhomologer Reihen von  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimiden durch thermische Kondensation von Diisocyanaten in Gegenwart stark basischer Katalysatoren erwies sich als völlig aussichtslos. Bei der  $\text{OH}^-$ -katalysierten Reaktion entstehen über die Stufe der Uretidion-Derivate (15) die Isocyanurat-Derivate (17) sowie die Folgeprodukte von (16) (Schema 1).



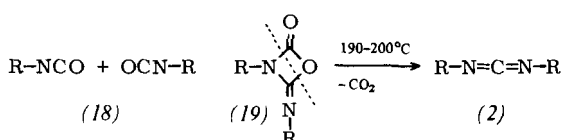
Schema 1. Nebenreaktionen bei der Herstellung von Polyisocyanaten; X = Aryl, Alkyl, Cycloalkyl.

Spezielle Fragestellungen beim Diisocyanat-Polyadditionsverfahren und die intensive Untersuchung der Nebenreaktionen bei der Herstellung von Polycarbodiimiden aus Diisocyanaten führten zur Entwicklung thermischer Kondensationsverfahren, mit denen zunächst nur niedermolekulare Polycarbodiimide mit unbekannten Endgruppen synthetisiert werden konnten, wobei auch unlösliche Nebenprodukte entstanden.

Polyisocyanate sind sehr energiereiche, metastabile Systeme; sie sind nur beständig und großtechnisch handhabbar, weil die Bildung der Systeme (15)–(17) eine relativ hohe Aktivierungsenergie (15–25 kcal/mol<sup>[19]</sup>) benötigt.

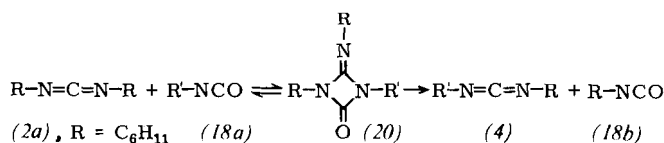
Ohne Verdünnungsmittel entstehen in Gegenwart stark basischer Katalysatoren zwischen 40 und 210 °C in oft heftiger, exothermer Reaktion unter Trimerisation der NCO-Gruppen vernetzte Polyisocyanurate [vgl. (17)].

Eine der besten Modellvorstellungen für den Ablauf der rein thermischen „Hochtemperatur-Carbodiimidisierung“ wurde von *Staudinger*<sup>[20]</sup> bei seinen grundlegenden Arbeiten über Ketene<sup>[21]</sup> vorgeschlagen; einen ähnlichen Mechanismus postulierten 1955 unabhängig davon *Gaylord* und *Snyder*<sup>[22]</sup>. Für kristalline 1,3-Diazetidin-2,4-dion-Derivate („Uretidione“) ist die von *Staudinger*<sup>[21]</sup> vorgeschlagene symmetrische Konstitution (15) durch röntgenographische Untersuchungen von *Brown*<sup>[23]</sup> 1955 nachgewiesen worden. Geschmolzene Uretidione und flüssige Monoisocyanate liegen nach *Staudinger* bei hohen Temperaturen zu einem geringen Prozentsatz als unsymmetrische viergliedrige Ringsysteme (19) vor; deren Fragmentierung führt zu den Carbodiimiden (2).



Wir fanden in kinetischen Untersuchungen, daß die rein thermische Hochtemperatur-Carbodiimidisierung (bei 180–195 °C) bei aliphatischen, technischen Diisocyanaten eine äußerst langsame und völlig uninteressante Methode zur Herstellung niedermolekularer Isocyanato-carbodiimide ist; sie führt z. B. bei Hexamethylendiisocyanat selbst bei 20stündigem Erhitzen auf 180–195 °C lediglich zu etwa 4–6% oligomeren Isocyanato-carbodiimiden. Ausgeprägt ist dabei die Bildung von Isocyanato-polyisocyanuraten (18–20%)<sup>[24]</sup>.

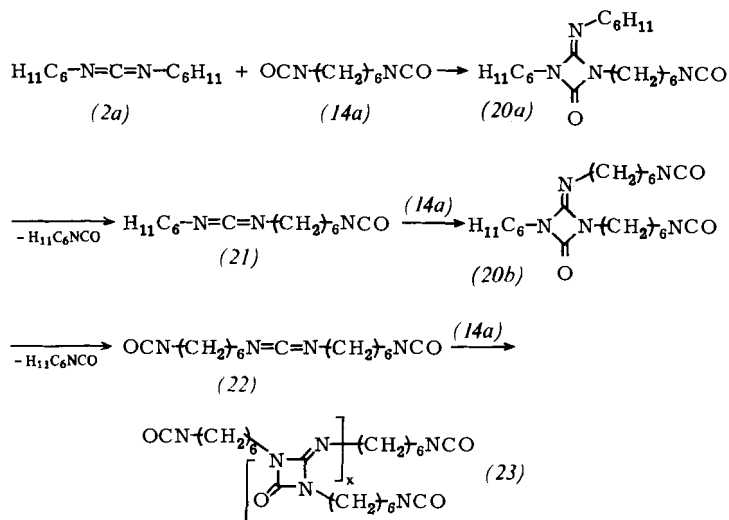
4-Cyclohexylimino-1,3-diazetidin-2-on-Derivate („Uretonimine“) (20), eine interessante Klasse viergliedriger Heterocyklen, wurden in den Jahren 1955–1957 von *Hoffmann*, *Reichle* und *Moosmüller* in Dormagen und von *E. Schmidt*<sup>[25]</sup> in München aus Carbodiimiden wie (2a) und Isocyanaten wie (18a) erstmals synthetisiert. (20) wird in einer stark temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktion gebildet. Dies ermöglicht<sup>[12,13]</sup>, daß bei Verwendung eines Monoisocyanates R'NCO, dessen Siedepunkt höher ist als der von RNCO, das Uretonimin (20) in Umkehrung seiner Bildungsweise fragmentiert werden kann, wenn RNCO aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird.



Die Übertragung dieser Reaktion auf Diisocyanate (14) durch *Fischer*<sup>[26]</sup> führte zu „Umfragmentierungen“, die je nach Molverhältnis der Edukte andere Produkte ergeben (Schema 2).

In mehreren Additions-Eliminierungsschritten wurden aus (2a) und (14a) über die Uretonimine (20a) und (20b) unter fortlaufender Abdestillation von Cyclohexylisocyanat auf diese Weise z. B. polymerhomologe Reihen von Uretonimin-polyisocyanaten (23) des Hexamethylendiisocyanats hergestellt<sup>[26]</sup>.

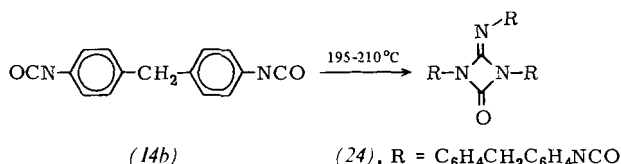
Neue Untersuchungen mit modernen analytischen Methoden wie der Gelchromatographie zeigen, daß – wie nach den Gesetzen von *Flory* und *Schultz* zu erwarten –



Schema 2.

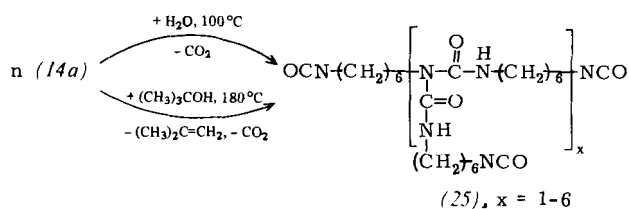
stets polymolekulare Gemische erhalten werden. Ein sehr großer Überschuß an (14a) hat zur Folge, daß das monomere Uretonimin (23a), x=1, in den polymerhomologen Reihen der Polyuretonimin-polyisocyanate auf bis zu 60 Mol-% angereichert wird.

Die Hochtemperatur-Carbodiimidbildung aus 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (14b) führte erstmals 1959 mit speziellen Katalysatoren zum Erfolg, wobei Lösungen des Uretonimin-triisocyanats (24) hergestellt werden konnten<sup>[27,28]</sup>.



(24) bildet sich in einer thermisch reversiblen Gleichgewichtsreaktion in der Abkühlphase durch Addition der Isocyanatgruppe an das entstandene α,ω-Diisocyanato-carbodiimid.

Besonders wertvolle nichtbasische Katalysatoren für die Hochtemperatur-Carbodiimidbildung<sup>[28]</sup> zur Verflüssigung von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan sind polymerhomologe Reihen von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur (25) (Desmodur N, Bayer AG), deren Synthesewege in Schema 3 skizziert sind<sup>[29-31]</sup>.

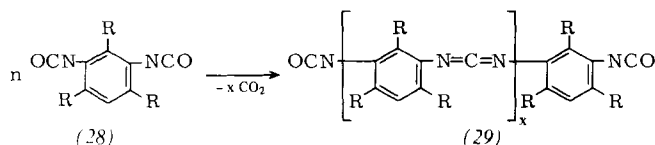
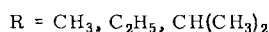
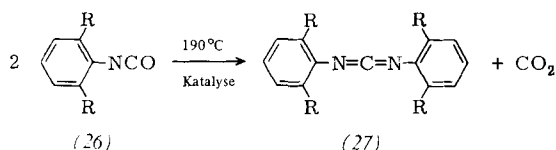


Schema 3.

Die in-situ-Herstellung der Katalysatoren aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten gelingt durch Zusatz kleiner Mengen Wasser, tert-Butylalkohol, Mono- oder Diaminen.

Die durch Hochtemperatur-Carbodiimidbildung synthetisierten Isocyanato-carbodiimide und Polyisocyanato-uretonimine sind jedoch durch Nebenprodukte (Isocyanato-polyisocyanurate, Isocyanato-uretdione) verunreinigt, deren Menge sehr stark von der Reaktionstemperatur abhängt.

Später konnten *Neumann* und *Fischer*<sup>[32]</sup> unter Ausschluß von Nebenreaktionen aus sterisch stark gehinderten Mono- und Diisocyanaten durch OH<sup>−</sup>-katalysierte thermische Kondensationen auch monomere bzw. oligomere α,ω-Diisocyanato-carbodiimide synthetisieren.



Die sperrigen Isopropylreste unterbinden hierbei die Uretion-, Uretonimin- und Polyisocyanuratbildung sowie Uretonimin-Quervernetzungen der entstehenden oligomeren Diisocyanato-polycarbodiimide quantitativ.

Die nach dieser Methode erreichbaren Polymerisationsgrade sind jedoch gering. Die erhaltenen oligomeren α,ω-Diisocyanato-polycarbodiimide sind noch typische Oligomere mit mittleren Molekulargewichten unter 2000.

Bis in die sechziger Jahre war eine „Tieftemperatur-Polycarbodiimidisierung“ bei ca. 0–60 °C, bei der Linearpolymere mit zehn bis hundert —N=C=N—Einheiten entstehen, nicht möglich.

### 3. Katalytische „Tieftemperatur-Carbodiimidisierung“ von Mono- und Polyisocyanaten

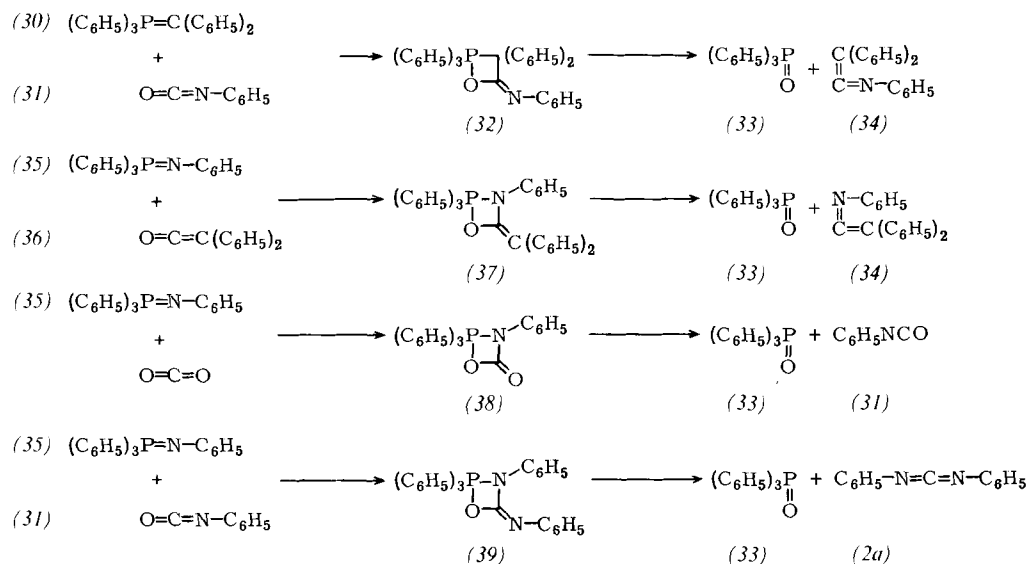
*Staudinger* et al.<sup>[33–37]</sup> fanden in Zürich vor mehr als 60 Jahren zwei wichtige Verbindungsklassen, die substituierten Phosphor-Ylide und die Phosphanimide, z. B. (30) bzw. (35), die sich beide durch ihre hohe Reaktivität etwa gegenüber Phenylisocyanat (31) auszeichnen.

(30) und (35) setzen sich mit Reagentien, die cumulierte Doppelbindungen enthalten, zu viergliedrigen Heterocyclen um (Schema 4); diese zerfallen thermisch entgegengesetzt ihrer Bildungsweise – man spricht von einer „Umfragmentierung“ –, wobei das Diphenylketenimin-Derivat (34), das Phenylisocyanat (31) bzw. das Diphenylcarbodiimid (2a) entstehen. Phosphanimide und Phosphanoxide spielen als Katalysator bei der Carbodiimidbildung eine entscheidende Rolle.

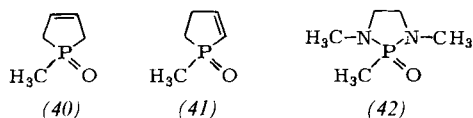
Die Addition von Kohlendioxid an (35) zum Heterocyclen (38) und dessen Fragmentierung zu Triphenylphosphanoxid und Phenylisocyanat spiegeln den hohen Energieinhalt von Phosphanimid-Derivaten und die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff in eindrucksvoller Weise wider; hier liegt auch der Schlüssel zum Verständnis des Vierringmechanismus der Carbodiimidbildung.

Die „Tieftemperatur-Polycarbodiimid“- und die „Polyuretoniminbildung“ aus Diisocyanaten wurden in den Jahren nach 1959 entwickelt, nachdem von *Campbell* et al.<sup>[38,39]</sup> bei DuPont sowie von *Schliebs* und *Block* bei Bayer Phospholenoxide synthetisiert worden waren, die sich als hochwirksame Katalysatoren für die Polycarbodiimidbildung erwiesen.

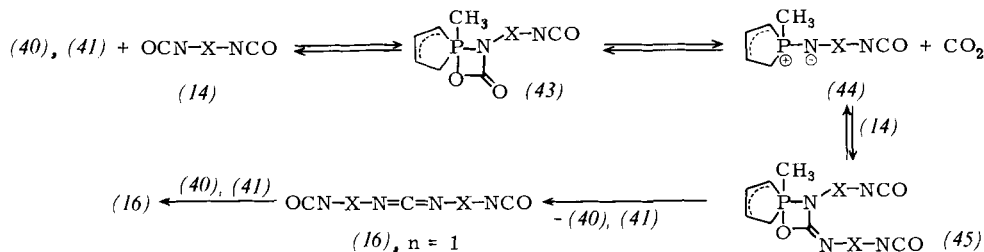
*Schliebs* und *Block* optimierten das Herstellungsverfahren für das Isomerengemisch der 1-Methyl-substituierten Phospholenoxide (40) und (41), das in unseren Arbeiten das wirksamste Katalysatorsystem für die Carbodiimidbildung war. Aber auch das Diazaphospholidinoxid (42), das *Däbritz* und *Herlinger*<sup>[40]</sup> synthetisierten, ist ein guter Katalysator bei 60 °C und höheren Temperaturen.



Schema 4.



Der Mechanismus der durch das Gemisch aus (40) und (41) katalysierten Polycarbodiimidbildung entspricht den von Staudinger entwickelten Vorstellungen (Schema 5).



Schema 5. Mechanismus der Polycarbodiimidbildung aus Diisocyanaten; in (43)–(45) ist die Doppelbindungsisomerie durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, X = Aryl, Alkyl, Cycloalkyl.

Das cycloadditionsfähige Isocyanato-phosphanimid (44) entsteht ebenso wie das  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimid (16),  $n=1$ , sehr rasch und schon bei ca.  $0^\circ\text{C}$  durch Umfragmentierung. Wiederholungen dieser Reaktionsfolge führen schließlich zu hochmolekularen  $\alpha,\omega$ -Isocyanato-polycarbodiimiden.

Bei aromatischen Polyisocyanaten ist die Polycarbodiimidbildung mit dem Isomerengemisch der Phospholenoxyde (40)/(41) unter fortlaufender Eliminierung von  $\text{CO}_2$  extrem schnell; in Abwesenheit von Lösungsmitteln ist sie bei  $20\text{--}40^\circ\text{C}$  und einer Katalysatorkonzentration von etwa 3 Gew.-% in wenigen Minuten beendet. Sterisch nicht gehinderte aromatische Polyisocyanate und oligomere Isocyanatpräpolymere reagieren mit aktiven Phospholenoxyden außerordentlich rasch zu Polyisocyanato-polycarbodiimiden oder zu Polyisocyanato-polyurethan-polycarbodiimiden. Sogar mit ppm-Mengen dieser Katalysatoren gelang uns<sup>(41)</sup> ohne größere Umwege die partielle Carbodiimidisierung von Polyisocyanaten. Diese Carbodiimid-Isocyanat-Mischungen verändern sich – wie zu erwarten – beim Aufbewahren: im IR-Spektrum verschwinden die Carbodiimidbanden, ein Hinweis darauf, daß sich in einer ther-

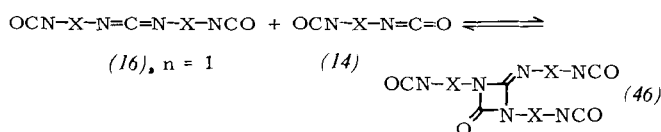
imide herzustellen. Die Größe der zu erreichenden Molekulargewichte interessierte uns dabei ebenso wie die Einheitlichkeit der Endgruppen. Eine Vielzahl polymeranaloger Umsetzungen an hochmolekularen Polycarbodiimiden erschien uns im Hinblick auf die zu erzielenden Stoffeigenschaftenänderungen der hochpolymeren Produkte von Interesse. Des weiteren waren Probleme der Homogen- und Heterogenkatalyse zu klären. Die außerordentlich

rasche Polycarbodiimidbildung solvensfreier aromatischer Polyisocyanate oder hochkonzentrierter Lösungen derselben veranlaßte uns, die Polycarbodiimidbildung in mit aromatischen Polyisocyanaten imprägnierten und stark gequollenen Polyurethan-Weichschäumen zu starten, d. h. sie als Matrix-Reaktionen an den mit Polyisocyanaten solvatisierten Zellstegen durchzuführen.

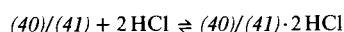
## 5. Bildungsgeschwindigkeit von $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimiden

Die  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-carbodiimid- und -polycarbodiimidbildung aus 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (14b) oder aus 2,4-Diisocyanato-1-methylbenzol (47) in Toluol verläuft bei  $5\text{--}40^\circ\text{C}$  rasch (Abb. 1).

Bemerkenswert sind die hohe Geschwindigkeit der Kondensation von (47) sowohl bei  $40^\circ\text{C}$  als auch bei  $5^\circ\text{C}$  und



misch reversiblen Gleichgewichtsreaktion aus den Carbodiimiden und Isocyanaten Isocyanato-uretonimine wie (46) gebildet haben. Ihre Beständigkeit in Lösung ist gut, denn die Katalysatoren können mit ppm-Mengen an z. B. wasserfreiem HCl ausreichend deaktiviert werden:



## 4. Neue Fragestellungen

Die hochwirksamen Phospholenoxyd-Katalysatoren ermöglichten erstmals unter schonenden Bedingungen lineare und hochmolekulare  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodi-

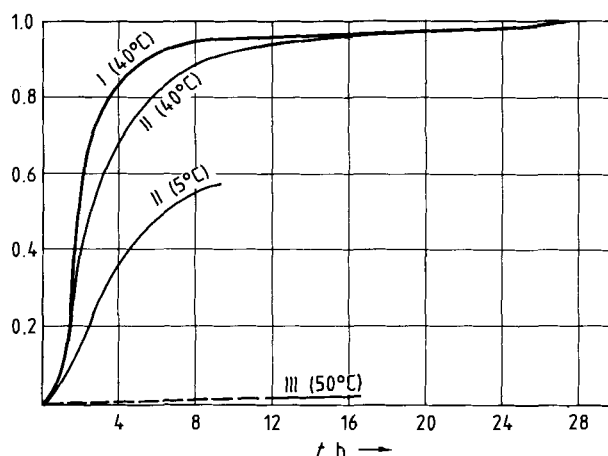
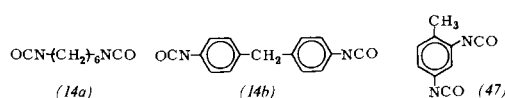


Abb. 1. Carbodiimid-Bildung aus (14b) (I), (47) (II) und (14a) (III); (14b) und (47) wurden als 18proz. Toluol-Lösungen, (14a) als Reinsubstanz verwendet. Es wurden die gebildeten Carbodiimid-Äquivalente (aus der Menge an freigesetztem  $\text{CO}_2$  errechnet) als Funktion der Zeit aufgetragen.

die geringen Unterschiede in den Halbwertszeiten, obwohl es sich hier um ein sterisch gehindertes Diisocyanat handelt.

Der Kurvenverlauf für Hexamethyldiisocyanat (14a) (III) entspricht nicht dem tatsächlichen Reaktionsablauf der Carbodiimidbildung; freigesetztes CO<sub>2</sub> reagiert ohne zu entweichen schon bei Raumtemperatur sofort mit polaren Grenzformen dimerer Isocyanato-carbodiimide und des dimeren Hexamethyldiisocyanats (siehe auch Abschnitt 9).

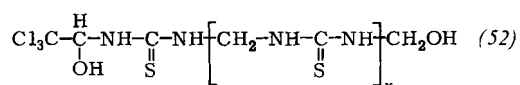
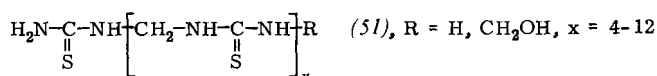
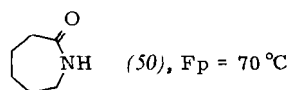
## 6. Zur Linearität hochmolekularer und oligomerer $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide

In der Anfangsphase unserer Untersuchungen interessierte uns besonders, ob die pulvrigen, scheinbar sehr hochmolekularen Polycarbodiimide aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (14b) Isocyanat-Endgruppen und eventuell kleine Anteile an Verzweigungs- und Vernetzungsstellen (Uretonimin-Segmente wie in (49), vernetzende Isocyanurat- oder Triazin-Strukturen, die aus trimerisierten Carbodiimid-Einheiten entstehen können) enthielten. Da sie in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, konnte zunächst das Durchschnittsmolekulargewicht nicht bestimmt werden. Mit speziellen Titrationsmethoden wurden freie NCO-Gruppen (1.1–1.4% NCO) nachgewiesen. IR-spektroskopische Daten waren bei Polymeren der angenommenen Strukturen nicht aussagekräftig. Der elementaranalytisch gefundene Sauerstoffgehalt von 0.4–0.6% ist in Übereinstimmung mit der Struktur der Polymere (48) und (49).

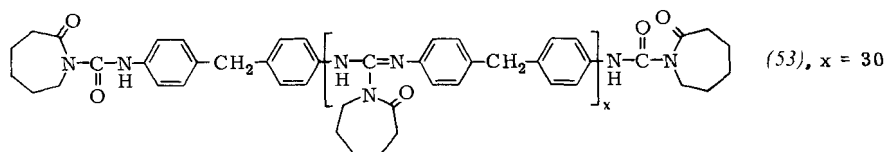
Aus dem durch Endgruppenanalyse bestimmten NCO-Gehalt, sowie aus dessen Relation zum bei der Polycarbodiimidbildung freigesetzten CO<sub>2</sub> und zum Sauerstoffgehalt (hochmolekulare Polycarbodiimide mit  $\bar{M} = 25\,000$  enthal-

Die maximal erreichbaren Molekulargewichte der weißen, unlöslichen Polycarbodiimidpulver aus (14b) konnten daher nur mit klassischen, von *Staudinger* bei der Konstitutionsaufklärung der Polyoxymethylene angewendeten Methoden bestimmt werden. Hierbei kamen uns Erkenntnisse zugute, die in den fünfziger Jahren bei unlöslichen Polymethylenthioharnstoffen gewonnen worden waren<sup>[42, 43]</sup>.

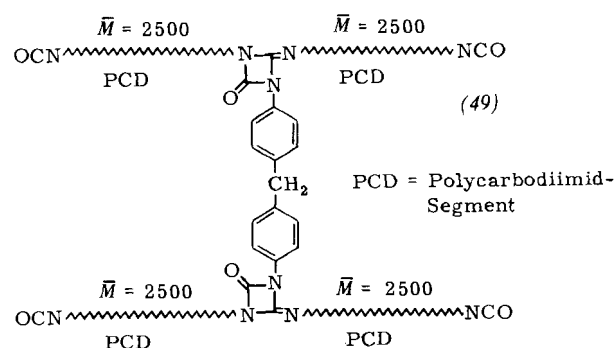
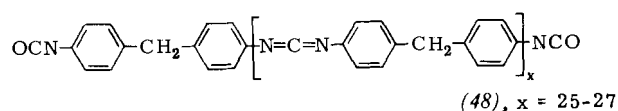
$\epsilon$ -Caprolactam (50) ist bereits bei 80°C eine dünnviskose Flüssigkeit, die die lange als vernetzt und unlöslich angesehenen Polymethylenthioharnstoffe der Konstitutionen (51) und (52) sehr glatt löst.



Überraschend fanden wir, daß  $\epsilon$ -Caprolactam nicht nur ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die sonst unlöslichen, hochmolekularen Polycarbodiimide von (14b) ist, sondern daß sich in Caprolactamschmelzen bereits bei 120°C (ohne Polymerisationen des  $\epsilon$ -Caprolactams) das Lactam sehr rasch und quantitativ an alle Carbodiimidgruppen sowie an die Isocyanato-Endgruppen des Polymermoleküls addiert<sup>[44]</sup>. In den entstehenden Polymeren (53) führt der covalent gebundene Lactamanteil zu einer drastischen Erhöhung des Sauerstoffgehalts im pulvrigen Endprodukt (von etwa 0.6 auf 5.7%). Das Polyadditions-



ten nur etwa 0.13% Sauerstoff) ergab sich, daß thermostabile Isocyanurat-Strukturen in den pulvrigen Polycarbodiimiden kaum vorliegen können. Nicht auszuschließen war die Existenz von kleinen Anteilen an vernetzenden Uretonimin-Segmenten.



produkt (53) schmilzt bei 210–214°C, also etwa 70°C tiefer als das Polycarbodiimid. Der als Abstandhalter im Polymer fungierende Lactamring (acyliertes Guanidin-Segment) bewirkt, daß nun das Polyadditionsprodukt in Dimethylformamid oder *N*-Methylpyrrolidon löslich ist. Kettenvernetzende Uretonimin-Segmente werden bei dieser polymeranalogen Umsetzung quantitativ über Linearisierungsreaktionen mit  $\epsilon$ -Caprolactam eliminiert. Die linearisierten Polymere können durch Ausfällung in Aceton isoliert werden. Bei der Raumtemperatur-Carbodiimidbildung ist die „Uretoniminvernetzung“ sehr gering, d.h. auf etwa 6000 Segmenteinheiten kommt höchstens ein Uretonimin-Segment.

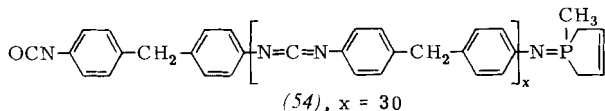
Nach Untersuchungen von *Hoffmann* und *Krömer*<sup>[45]</sup> haben die mit  $\epsilon$ -Caprolactam behandelten Polymere eine breitere Molekulargewichtsverteilung mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 11 000. Die maximal erreichbaren Molekulargewichte pulvriger  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide von (14b) mit der idealisierten Konstitution (48),  $\bar{x} = 30$  liegen nie über 6000–7000. Der Anstieg des Durchschnittsmolekulargewichts bei Umsetzung mit  $\epsilon$ -

Caprolactam auf 10000–11000 ist in guter Übereinstimmung mit dem Sauerstoffgehalt.

Zusammenfassend erhielten wir bei pulvrigen Polycarbodiimiden folgendes Ergebnis: sie enthalten im wesentlichen  $\alpha,\omega$ -NCO-Endgruppen; die maximal erreichbaren Durchschnittsmolekulargewichte der bei 270°C erweichenden Polycarbodiimide sind jedoch nicht höher als 6000 bis 7000. Viele Lösungsmittel, in denen sie synthetisiert wurden, sind der begrenzende Faktor des Kettenwachstums („Molekulargewichtsbarriere“), da die Löslichkeitsgrenze der Polymere erreicht wird. Ein Kettenwachstum über topochemische Reaktionen ihrer Endgruppen findet bei den Polymeren auch bei langen Reaktionszeiten (z. B. 40 h bei 100–140°C) nicht mehr statt.

## 7. Molekulargewichtssprünge beim Schmelzvorgang hochmolekularer $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide

Die in Abschnitt 6 beschriebenen Polycarbodiimide verändern sich bei etwa 180–270°C, ein Befund, der auf das Vorhandensein von Phosphanimid-Endgruppen als Verunreinigung in den Polymeren zurückgeführt wird<sup>[44]</sup>; es liegen Strukturen wie (54) vor (nur ein Phospholen-Isomer ist gezeichnet). Diese polymeren Verunreinigungen sind bei der thermoplastischen Verarbeitung der  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide bei 270°C Katalysatoren für Molekulargewichtsvervielfachungen. Die höhermolekularen Polycarbodiimid-phosphanimid-Derivate haben meist einen NCO-Gehalt von 1.3%, einen P-Gehalt von ca. 0.05% und einen O-Gehalt von ca. 0.6%.



Die Phosphanimid-Endgruppen führen beim Schmelzvorgang der pulvrigen Polycarbodiimide bei 240–270°C gemäß dem in Schema 5 formulierten Mechanismus der Carbodiimidbildung zu starken Molekulargewichtssprüngen. Die Verarbeitung zu sehr temperaturbeständigen, transparenten, thermoplastisch verformbaren Linearpolymeren, z. B. Kunststoffen und Fasern, wird erschwert, da die Fließfähigkeit dieser Systeme sich fortlaufend verringert und die Erweichungspunkte drastisch ansteigen; es findet nicht nur Kettenverlängerung, sondern auch Vernetzung statt.

Die ausgeprägte Polymerisationstendenz der gehäuft Carbodiimid-Segmente in diesen pulvrigen Polycarbodiimiden führt bei hohen Temperaturen zu Verzweigungen und Vernetzungen. Bei 270°C und 250 bar hergestellte, transparente Preßplatten übertreffen zwar die Wärmebiegefestigkeit von Polycarbonaten beträchtlich, haben jedoch infolge zu hoher Vernetzungsdichten eine geringe Kerbschlagzähigkeit.

Für die Vernetzungsreaktionen spricht die Tatsache, daß Polycarbodiimid-Pulver, die bei 300°C verformt werden, in  $\epsilon$ -Caprolactam nicht mehr löslich, sondern nur noch quellbar sind; Additionen des Caprolactams an nicht polymerisierte Carbodiimid-Einheiten können dann nur noch sehr schwer durchgeführt werden.

Die Verarbeitung linearer  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide der Durchschnittsmolekulargewichte 4000–8000

zu Thermoplasten mit typischen Charakteristika linear-makromolekularer Stoffe, z. B. Durchschnittsmolekulargewichten von 20000–40000, hoher Härte, fadenziehenden Eigenschaften aus Schmelzen, geringer Sprödigkeit, wird also durch vernetzende Polymerisation der zahlreichen Carbodiimidgruppen des Polymers bei hohen Temperaturen verhindert.

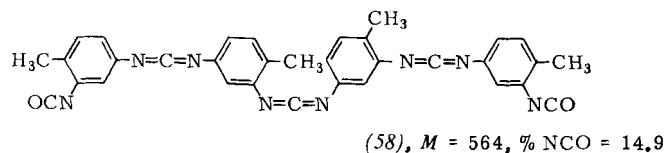
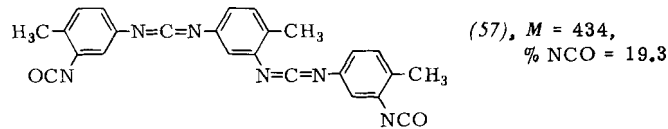
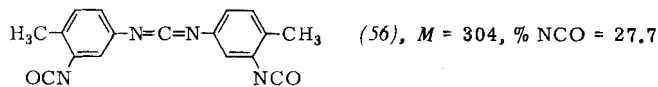
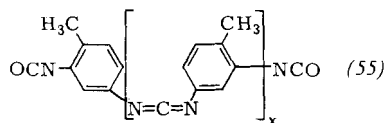
Die bei polymeranalogen Umsetzungen mit  $\epsilon$ -Caprolactam gesammelten Erfahrungen veranlaßten uns, andere Polycarbodiimide und Mischkondensate besonders hoher Temperaturbeständigkeit, z. B. Mischkondensate aus *p*-Phenyl- und 1,5-Naphthylendiisocyanat herzustellen, deren Erweichungspunkt bei etwa 300°C liegt. Die Durchschnittsmolekulargewichte sind bei diesen  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-mischpolycarbodiimiden besonders stark herabgesetzt, da in allen indifferenten Lösungsmitteln bereits Polymere mit drei bis sechs Carbodiimid-Einheiten ihre Löslichkeitsgrenze erreichen, so daß diese sich weiteren Kondensationen entziehen. Ternäre Mischcarbodiimide aus 2,4-Diisocyanato-1-methyl-benzol (47) und den oben genannten aromatischen Diisocyanaten im Verhältnis 1:1:1 können dagegen Durchschnittsmolekulargewichte bis etwa 3500 erreichen.

$\alpha,\omega$ -Diisocyanato-mischpolycarbodiimide können mit  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polyether- oder -polyester-Urethanen (NCO-Präpolymeren) elastifiziert werden, und ihr Erweichungspunkt kann stark herabgesetzt werden. Die Ketten  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polyurethan- oder -polyharnstoffgruppen enthaltender Polymere mit drei bis vier Carbodiimid-Einheiten lassen sich mit sterisch gehinderten Diaminen in aromatischen Lösungsmittelgemischen und Isopropylalkohol ohne vorzeitige Addition der Diamine an die Carbodiimidgruppen zu wertvollen, hochmolekularen Filmbildnern verlängern<sup>[46]</sup>.

## 8. Kondensation und Polykondensation von 2,4-Diisocyanato-1-methyl-benzol in Toluol oder Hexan-Petrolether

Polymerhomologe Verbindungen oligomerer  $\alpha,\omega$ -Diisocyanato-polycarbodiimide aus 2,4-Diisocyanato-1-methyl-benzol (47), die bei Raumtemperatur mit Phospholenoxiden als Katalysatoren hergestellt werden, sind durch wesentlich verminderte gegenseitige Assoziationen der Kettenmoleküle in gewissen Molekulargewichtsgrenzen in vielen chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet löslich. Wir konnten zeigen, daß auch hier das Lösungsmittel das Molekulargewicht bestimmt. Das maximal erreichbare Durchschnittsmolekulargewicht bei vorliegender Linearität, das 8000 nicht überschreitet, wurde wie in Abschnitt 6 beschrieben ermittelt; den Polymeren ist die Konstitution (55) zuzuschreiben. In Fällungsmitteln wie Cyclohexan und Petrolether-Hexan konnten wir aus (47) eine homologe Reihe von Carbodiimiden, beginnend mit dem Bis(3-isocyanato-4-methylphenyl)carbodiimid (56), durch fraktionierende Kondensation und Polykondensation herstellen.

Diese Verbindungen und ihre Additionsprodukte an Polyether oder Polyester mit terminalen Hydroxygruppen, d. h. ihre NCO-haltigen Präpolymere, sind wertvolle Bausteine für das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren.



Trotz ihrer molekularen Uneinheitlichkeit sind diese Polymere streng difunktionell; sie können an alle möglichen im Diisocyanat-Polyadditionsverfahren verwendeten Komponenten über selektive NCO-Reaktionen addiert werden. Alle diese pulverigen Produkte enthalten 200–400 ppm Phosphanimid-Endgruppen, d. h. hochwirksame Katalysatoren, und sie müssen daher durch ppm-Mengen HCl, BF<sub>3</sub> oder Benzoylchlorid stabilisiert werden.

Mit den α,ω-Diisocyanato-carbodiimiden (56)–(58) konnte, da sie in vielen Solventien ausreichend bis gut löslich sind, eine Vielzahl polymeranaloger Umsetzungen durchgeführt werden<sup>[47–52]</sup>.

Dabei erhielten wir zahlreiche interessante Polyadditionsprodukte mit Polyharnstoff-, Polyisoharnstoff-, Polyisothioharnstoff-, Polyformamidin-, Polyacylharnstoff-, Polyguanidin-, Polyphosphonoformamidin und Polycyanformamidin-Segmenten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Polymeranaloge Umsetzungen an oligomeren und hochmolekularen Polycarbodiimiden.

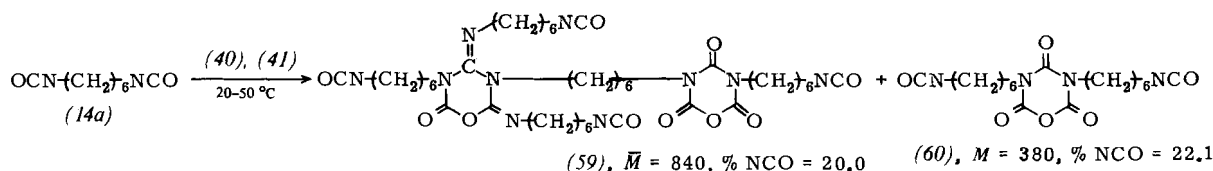
Edukte	Polyadditionsprodukte
a) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \text{H}_2\text{O}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\    \\ \text{O} \end{array} \text{---X---} \right]_x$ Polyharnstoff-Segmente
b) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \text{R---OH}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{OR} \end{array} \right]_x$ Polyisoharnstoff-Segmente
c) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \text{R---SH}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{SR} \end{array} \right]_x$ Polyisothioharnstoff-Segmente
d) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \begin{array}{c} \text{Z} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Y} \end{array}$ Z = COOEt, COMe; Y = COOEt	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array} \right]_x$ Polyformamidin-Segmente
e) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \text{R'---COOH}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{OC---R'} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_x$ $\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{C---R'} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_x$ Poly-acylharnstoff-Segmente
f) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \begin{array}{c} \text{R---NH}_2 \\ \text{R = prim. und} \\ \text{sek. Alkylreste} \end{array}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_x$ Polyguanidin-Segmente
g) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OR} \\    \quad / \\ \text{H---P} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{O=P(OR)}_2 \end{array} \right]_x$ Polyphosphonoformamidin-Segmente
h) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \text{HCN}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_x$ Poly-cyanformamidin-Segmente
i) $\text{---X---N=C=N---X---}_x + \begin{array}{c} \text{H}_{11}\text{C}_6\text{---N---CH}_2\text{---Si(OEt)}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{H}_{11}\text{C}_6\text{---N---CH}_2\text{---Si(OEt)}_2 \\   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_{11}\text{C}_6 \quad \text{CH}_2\text{---Si(OEt)}_3 \end{array} \right]_x$ $\text{---X---} \left[ \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{X} \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_{11}\text{C}_6 \quad \text{CH}_2\text{---Si(OEt)}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_x$ Poly-N-Alkoxysilylmethyl-N-alkyl-amino-substituierte Guanidin-Segmente



So können – durch ppm-Mengen an Basen – ohne wesentliche Anhydridbildung auch Carbonsäuren wie Acryl- und Methacrylsäure sehr leicht addiert werden (e in Tabelle 1), wobei polymerisationsfähige Polyadditionsprodukte erhalten werden. Syntheseweg i in Tabelle 1 führt zu *N*-Alkoxysilylmethyl-*N*-alkyl-amino-substituierten Polyguanidinen, die zu den reaktivsten, in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit über Siloxanbrücken vernetzenden Polyadditionsprodukten zu zählen sind.

## 9. Fehlermöglichkeiten bei der Interpretation des Geschwindigkeitsverlaufs der Tieftemperatur-Polycarbodiimidbildung von Hexamethylen-diisocyanat

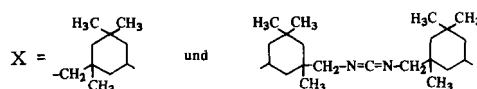
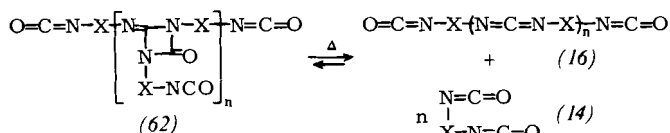
Dachten wir früher, nur aromatische Diisocyanate reagierten bei Raumtemperatur zu Carbodiimiden, so stellten wir bei Verwendung von Hexamethylen-diisocyanat (14a) fest, daß dies eine Fehlinterpretation als Folge der jeweils ermittelten CO<sub>2</sub>-Bilanzen war<sup>[53]</sup>. Da bei der Phospholenoxid-katalysierten Umsetzung von (14a) bei Raumtemperatur weder CO<sub>2</sub> entstand, noch die charakteristischen Carbodiimid- und Uretonimin-Banden in IR-Spektren nachzuweisen waren, glaubten wir, es fände keine Kondensation statt. Nach NCO-Titrationen in gewissen Zeitabständen sowie gelchromatographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte treten Uretonimin- bzw. Carbodiimid-Einheiten nur deshalb nicht auf, weil das entstehende CO<sub>2</sub> schon bei Raumtemperatur sofort Cycloadditionen an dimere, polare Zwischenstufen von Bis-carbodiimiden und Diisocyanaten eingeht, die zu den Verbindungen der idealisierten Konstitutionen (59) und (60) führen.



Bis 80°C sind Phospholenoxid-Derivate daher bei (14a) und Tetramethylen-diisocyanat keine selektiven Katalysatoren für die Carbodiimidisierung; sie katalysieren vielmehr die Oxadiazintron-Ringbildung und auch die Trimerisierung, wirken also wie Phosphan-Derivate. Daher ist der Kurvenverlauf in Abbildung 1 für die Geschwindigkeit der Carbodiimidbildung des Hexamethylen-diisocyanats völlig irreführend.

Bei 150–160°C reagieren jedoch auch aliphatische Diisocyanate wie (14a) und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat (14c) (Isophorondiisocyanat) in Gegenwart von Phospholenoxid-Derivaten überwiegend zu Polycarbodiimiden (61) mit Polycarbodiimid-Polyur-

etonimin-Struktur. Wird kein großer Überschuß an monomeren Diisocyanat verwendet, gehen diese Polymere beim Abkühlen unter Uretoniminbildung dreidimensionale Quervernetzungen ein, die thermisch jedoch leicht wieder aufbrechen. Diese Systeme repräsentieren verkappte Polyisocyanate, die für viele Vernetzungsreaktionen bei erhöhten Temperaturen mit Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff enthaltenden Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsprodukten verwendet werden können<sup>[54]</sup>.



Der Vorteil bei diesen Verbindungen, insbesondere bei Polycarbodiimid-Polyuretoniminen aus (14c), liegt darin, daß bei der Vernetzungsreaktion keine vernetzungsinaktiven, flüchtigen Spaltprodukte entstehen.

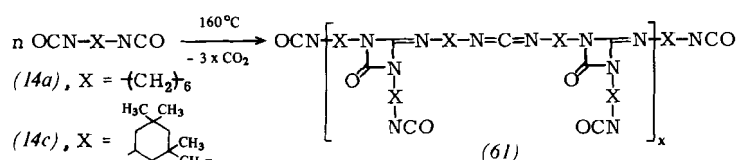
## 10. Heterogenkatalysierte NCO-Kondensationen zu oligomeren Isocyanato-polycarbodiimiden an quellbaren Matrizen

An ionogen oder covalent an unlösliche, aber quellbare Matrizen gebundenen, speziellen Phospholenoxid-Derivaten sollte sich klären lassen, ob quellbare Katalysatoren

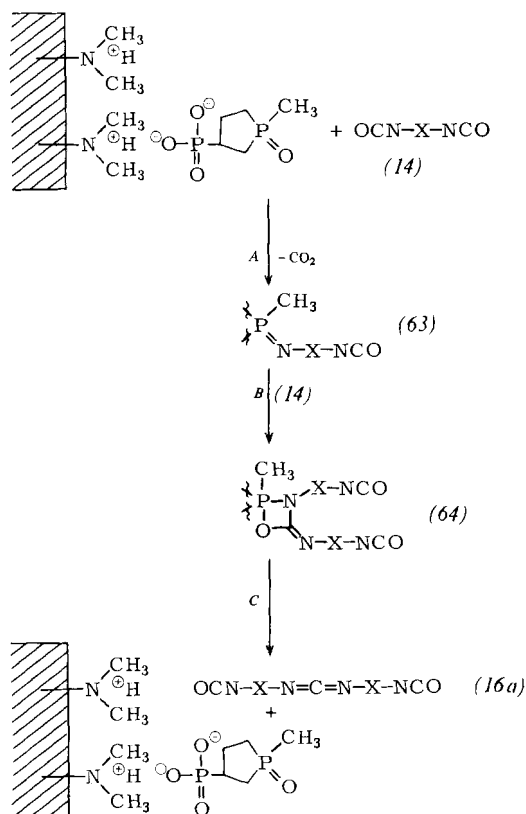
bei der heterogenen Katalyse der Polycarbodiimidbildung wirksam sind und wie die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist<sup>[55-59]</sup>. Die in Schema 6 dargestellte hochmolekulare Matrix ist durch Salzbildung handelsüblicher, basischer Ionenaustauscher mit Phosphonsäure-Derivaten der Phospholenoxide herstellbar. Mit dieser Matrix lassen sich in oligomeren, technischen Polyisocyanaten stets die Polyisocyanate kleinsten Molekulargewichts, sofern sie die katalytisch wirksame Ankergruppe in der Matrix erreichen, in Isocyanato-carbodiimide umwandeln, ohne daß höhermolekulare tri- und tetrafunktionelle Polyisocyanate an der Carbodiimidisierung teilnehmen; Temperaturen zwischen 130 und 165°C sind hierbei erforderlich.

Im Reaktionsschritt C wird das gebildete Diisocyanato-carbodiimid von der Matrix abgelöst, und der hochmolekulare Katalysator ist erneut voll wirksam.

Bei einer sauberen Arbeitsweise sind die erhältlichen oligomeren Isocyanato-polycarbodiimide und Polyisocyanato-uretonimine völlig frei von Phosphanimid-Endgruppen und daher sehr lagerbeständig.

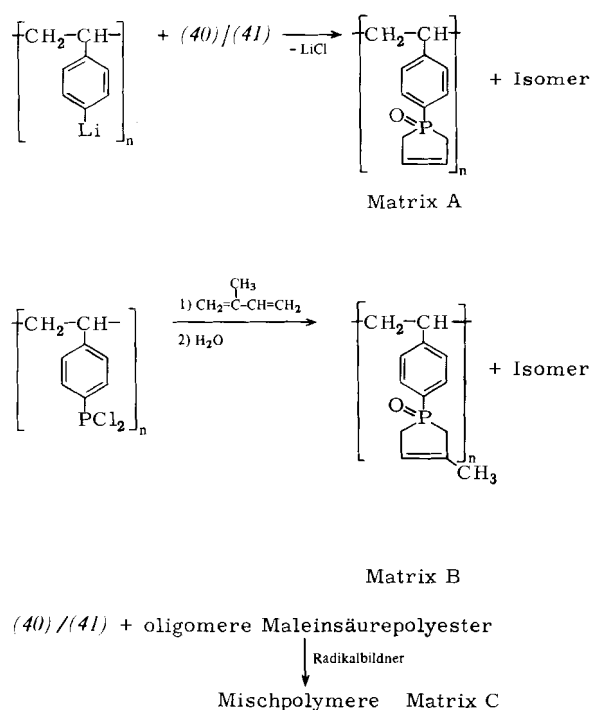


Porendurchmesser von ca. 100–200 Å in den Matrizen und variabel einstellbare Porosität ermöglichen nach dieser Verfahrensweise eine selektive Bildung der kleinsten



Schema 6.

Isocyanato-polycarbodiimide. Heterogen katalysiert lassen sich also ohne Katalysatorverlust Mischungen derivatisierter Isocyanato-polycarbodiimide herstellen, die keine



Schema 7.

Phosphanimid-Endgruppen mehr enthalten. Ein beträchtlicher Vorteil ist auch darin zu sehen, daß sich die festen Katalysatoren zu jedem beliebigen Zeitpunkt aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen und bei sorgfältiger Arbeitsweise stets erneut verwendbar sind.

Auch covalent an Matrizen mit 100–200 Å Porengröße gebundene Phospholenoxidreste sind katalytisch wirksam. Sie können auf den in Schema 7 skizzierten Wegen hergestellt werden. Auch mit ihnen werden selektiv Isocyanato-polycarbodiimide geringen Molekulargewichts gebildet.

## 11. Hochmolekulare Polycarbodiimide und Polyuretonimine in quellenden, imprägnierten Polyurethan-Weichschaumstoffen

Vor fast zehn Jahren wurde in einer Übersicht<sup>[60]</sup> über Wachstumsvorgänge durch Reaktionen in quellfähigen, zellulären Matrizen und über ein allgemeingültiges Prinzip der zellförmigen Stoffanordnung berichtet, das auf beliebige organische, zelluläre Substrate übertragbar und mit allen möglichen Reaktionstypen der organischen und anorganischen Chemie realisierbar ist, sofern die Reaktionspartner ein ausreichendes Quellvermögen für die verwendeten Matrizen aufweisen. Der Quellungsdruck und die irreversible Fixierung des gequollenen Zustands durch zelluläre Feststoffbildung wurde als die treibende Kraft für die beobachteten Wachstumsphänomene erkannt<sup>[61–66]</sup>.

Nach unseren bisherigen Erkenntnissen sind Matrix-Reaktionen von Interesse, wenn reaktive Quellungsmittel hohen Energieinhaltes verwendet werden. Die Voraussetzung zur raschen, irreversiblen Fixierung des Quellungs Zustandes ist, daß die Quellungsmittel in Abwesenheit von Lösungsmitteln sehr rasch zu Festkörpern reagieren können. Infolge ihres hohen Energieinhaltes bedürfen z. B. in flüssigen Polyisocyanaten gequollene Polyurethan-Weichschaum-Matrizen, die zuvor mit katalytischen Mengen Phospholenoxiden beladen werden, keiner weiteren Energiezufuhr, um sich unter rasch ablaufender Polycarbodiimidbildung vom zellförmigen, gequollenen Zustand in einen zellulären, dreidimensional völlig symmetrischen Feststoff umzuwandeln.

Hierbei werden interessante, carbonisierende, offenzellige Kombinations-Hartschaumstoffe mit erhöhter Flammwidrigkeit erhalten. Die Zellstege der Matrix werden durch die zellförmige Feststoffanordnung der hochmolekularen Polycarbodiimide stark gedehnt, und diese Dehnungen werden irreversibel fixiert. Erst nach Erreichen einer maximalen, irreversiblen Fixierung der Zellsteg-Dehnungen wird die Oberfläche der Zellstege in zunehmendem Maße zum Reaktionsort.

Eine zellförmige Feststoffanordnung von Polyisocyanato-polycarbodiimiden entsteht, wenn die Polyurethan-Matrix mit Phospholenoxiden beladen und anschließend mit beliebigen, bevorzugt aromatischen Polyisocyanaten und oligomeren, elastifizierend wirkenden Isocyanat-präpolymeren von hydroxyterminierten Polyethern oder Polyestern imprägniert wird; so lassen sich harte oder halbharthe, völlig offenzellige Kombinationsschaumstoffe herstellen, die Carbonisierungseigenschaften und eine erhöhte Flammwidrigkeit aufweisen.

## 12. Technische Verwendung von Polycarbodiimiden, $\alpha,\omega$ -Diisocyanatomono- und -polycarbodiimiden und ihren Derivaten sowie von Polyuretoniminen

Durch Verwendung spezieller Assoziate aus Phosphoroxiden und Mono- oder Polyalkoholen<sup>[67]</sup> gelang es, alle technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung hochvernetzter Polycarbodiimid-Schaumstoffe mit extrem niedrigen Raumgewichten, hoher Wärmebiegefestigkeit und hoher Flammwidrigkeit zu überwinden. Hierzu war es notwendig, durch Variation der Katalysator-Assoziate Erhöhungen der Rührzeit, Liegezeit, Steigzeit und ausreichend rasche Abbindezeiten der Systeme gezielt einstellen zu können.

Die technischen Verwendungsmöglichkeiten von Isocyanato-carbodiimiden und -polycarbodiimiden sowie Uretoniminen umfassen ein weites Spektrum: Hydrolyseschutzmittel für Polyester-Polyurethan-Kunststoffe, Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens. Zahlreiche der beschriebenen Isocyanato-Polymere und ihrer Derivate sind interessante Diisocyanat-Verflüssiger, reaktive Füllstoffe, lichtechte Lackrohstoffe für EPS-Technologien (EPS = elektrostatisches Pulversprühverfahren)<sup>[54]</sup>, Pigmentbindemittel, Thixotropiemittel, Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Folien<sup>[46]</sup>, Beschichtungen<sup>[47]</sup> und für Mikroverkapselungen<sup>[68, 69]</sup> sowie Katalysatoren der Isocyanat-Chemie.

## 13. Schlußbemerkung

Die Isocyanatchemie kennzeichnen Aufbauprinzipien mit einer enormen Vielfalt von Bausteinen zur Polyaddition; auch ringöffnende Polymerisationen, Mischpolymerisationen und Pfropfreaktionen mit Vinylmonomeren unterschiedlichster Art sind mit der Isocyanatchemie kombinierbar. In der Polycarbodiimid- und Mischpolycarbodiimidbildung steht daneben ein variables Aufbauprinzip der Polykondensation zur Verfügung; charakteristisch ist hier die überaus hohe Geschwindigkeit im Vergleich zu bekannten Polykondensationen.

Die Möglichkeit der einfachen in-situ-Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Isocyanato-polycarbodiimiden in monomeren Vinylverbindungen und die leichte Addition der polymerisierbaren Acryl- oder Methacrylsäure an Carbodiimidgruppen<sup>[70, 71]</sup> zu acylierten Harnstoff-Segmenten führt zu interessanten polymerisationsfähigen und pfropfbaren Polymerkombinationen.

Durch die große Variabilität des Diisocyanat-Polyadditions- und des Diisocyanat-Polykondensationsverfahrens und den möglichen Kopplungen derselben mit Methoden von polymeranalogen Umsetzungen an Polycarbodiimiden, mit ringöffnenden Polymerisationen, Mischpolymerisationen und Pfropfreaktionen von vielen Vinylmonomeren sind Problemlösungen auf zahlreichen technisch interessanten Gebieten der makromolekularen Chemie, insbesondere auf dem Gebiet von Polymerlegierungen und Mehrphasenkunststoffen, zu erwarten.

Herrn Professor Büchel, Herrn Professor Swodenk und Herrn Dr. Rudolph danken wir für die Förderung dieser Arbeiten. Den Herren Dres. G. Baatz, H.-D. Block, W. von

Bonin, E. de Cleur, E. Däbritz, M. Dahm, R. Dhein, U. von Gizycki, E. Grigat, P. Fischer, H. Heitzer, H.-J. Hennig, R. Holm, H.-J. Kreuder, La Spina, D. Liebsch, E. Meisert, H.-J. Müller, P. Müller, U. Nehen, W. Oberkirch, G. Oertel, L. Preis, R. Schliebs, den Mitarbeitern der anwendungstechnischen und Produktionsabteilungen der Polyurethan- und AC-Sparte, den analytischen, polymerphysikalischen Abteilungen des Zentralbereichs Forschung und Entwicklung und des Zentralbereichs Patente, Marken und Lizenzen der Bayer AG danken wir für die gute interdisziplinäre Zusammenarbeit.

Eingegangen am 2. Februar 1981 [A 370]

- [1] W. Weith, Chem. Ber. 6, 1395 (1873).
- [2] H. G. Khorana, Chem. Rev. 53, 145 (1953).
- [3] J. C. Sheehan, G. P. Hess, J. Am. Chem. Soc. 77, 1067 (1955); vgl. auch M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, Tetrahedron 37, 233 (1981) sowie F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, Chem. Rev. 67, 107 (1967).
- [4] R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc. 85, 2149 (1963).
- [5] E. Schmidt, F. Hitzler, E. Lahde, Chem. Ber. 71, 1933 (1938).
- [6] E. Schmidt, M. Seefelder et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 571, 83 (1951).
- [7] E. Schmidt, W. Striewsky, Chem. Ber. 73, 286 (1940).
- [8] E. Schmidt, W. Striewsky, Chem. Ber. 74, 1285 (1941).
- [9] E. Schmidt, W. Striewsky, F. Hitzler et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 560, 222 (1948).
- [10] E. Schmidt, W. Striewsky, M. Seefelder, F. Hitzler et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 568, 192 (1950).
- [11] K. Wagner, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [12] E. Grigat, R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1168 (1965).
- [13] R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1335 (1971).
- [14] E. Kühle, DBP 1 149 712 (1963), Bayer AG.
- [15] K. Findeisen, DOS 2 714 770 (1977), Bayer AG.
- [16] O. Bayer, DRP 728 981 (1937).
- [17] O. Bayer, Angew. Chem. 59, 267 (1947).
- [18] O. Bayer, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [19] G. Pfisterer, Bayer AG, unveröffentlicht; siehe auch A. Davis, Makromol. Chem. 66, 196 (1963) und R. E. Buckles, L. A. McGrew, J. Am. Chem. Soc. 88, 3582 (1966).
- [20] H. Staudinger, unveröffentlichte Ergebnisse 1921.
- [21] H. Staudinger: Die Ketene, Enke-Verlag, Stuttgart 1912.
- [22] G. Gaylord, J. A. Snyder, Chem. Ind. (London) 1955, 145.
- [23] C. J. Bowen, J. Chem. Soc. 1955, 2931.
- [24] K. Wagner, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [25] R. Hofmann, E. Schmidt, A. Reichle, F. Moosmüller, DBP 1 012 601 (1955/1957).
- [26] P. Fischer, DBP 1 122 057 (1960/1962), Bayer AG.
- [27] P. Fischer, E. Meisert, DBP 1 092 007 (1959/1960), Bayer AG.
- [28] H.-J. Hennig, P. Fischer, EP 1 200 432 (1969), Bayer AG.
- [29] K. Wagner, Angew. Chem. 74, 799 (1962).
- [30] K. Wagner, DBP 1 101 394 (1958), Bayer AG.
- [31] J. W. Britain, DBP 1 543 178 (1965), Mobay.
- [32] W. Neumann, P. Fischer, Angew. Chem. 74, 801 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 621 (1962).
- [33] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 612 (1919).
- [34] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 619 (1919).
- [35] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919).
- [36] H. Staudinger, E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921).
- [37] H. Staudinger, E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 887 (1921).
- [38] T. W. Campbell, J. J. Verbanc, US-Pat. 2 853 473 (1956/1958), DuPont.
- [39] T. W. Campbell, US-Pat. 2 941 966 (1956/1960), DuPont; K. C. Smeltz, US-Pat. 2 941 983 (1957/1960), DuPont; siehe auch T. W. Campbell, Angew. Chem. 74, 127 (1962).
- [40] E. Däbritz, H. Herlinger, F 45 356 (1965), Bayer AG.
- [41] K. Findeisen, K. Wagner, W. Schäfer, H.-J. Hennig, DOS 2 537 685 (1977), Bayer AG.
- [42] H. Staudinger, K. Wagner, Makromol. Chem. 12, 168 (1954).
- [43] H. Staudinger, K. Wagner, Makromol. Chem. 12, 181 (1954).
- [44] K. Wagner, K. Findeisen, W. Schäfer, W. Dietrich, Bayer AG, Tagungsheft des Makromol. Kolloquiums, Freiburg, März 1980.
- [45] M. Hoffmann, H. Krömer, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [46] W. Schäfer, K. Wagner, H.-J. Müller, DOS 2 436 740 (1974), Bayer AG.
- [47] W. Schäfer, K. Wagner, DOS 2 436 741 (1974), Bayer AG.
- [48] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2 504 334 (1975), Bayer AG.
- [49] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2 714 289 (1977), Bayer AG.
- [50] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2 714 292 (1977), Bayer AG.

- [51] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2714293 (1977), Bayer AG.
- [52] W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2941253 (1979), Bayer AG.
- [53] K. Wagner, W. Schäfer, G. Baatz, Bayer AG, unveröffentlicht.
- [54] E. de Cleur, R. Dhein, H. Rudolph, H.-J. Kreuder, P. Müller, W. Schäfer, K. Wagner, K. Findeisen, DOS 2819827 (1978), Bayer AG.
- [55] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504331 (1975), Bayer AG.
- [56] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504334 (1975), Bayer AG.
- [57] K. Wagner, H.-D. Block, W. Schäfer, DOS 2504400 (1975), Bayer AG.
- [58] W. Schäfer, K. Wagner, H.-D. Block, DOS 2552340 (1975), Bayer AG.
- [59] W. Schäfer, K. Wagner, H.-D. Block, DOS 2552350 (1975), Bayer AG.
- [60] K. Wagner, M. Dahm, Angew. Chem. 84, 1001 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 990 (1972).
- [61] K. Wagner, Angew. Makromol. Chem. 37, 59 (1974).
- [62] K. Wagner, DBP 1911644 (1970), Bayer AG.
- [63] K. Wagner, DBP 1911643 (1970), Bayer AG.
- [64] K. Wagner, M. Dahm, DBP 1911645 (1970), Bayer AG.
- [65] K. Wagner, DBP 1953347 (1971), Bayer AG.
- [66] K. Wagner, M. Dahm, D. Liebsch, J. Zirner, DOS 2037613 (1972), Bayer AG.
- [67] La Spina, W. Dietrich, R. Schliebs, DOS 2245634 (1972), Bayer AG.
- [68] G. Baatz, M. Dahm, W. Schäfer, DOS 2520892 (1975), Bayer AG.
- [69] G. Baatz, M. Dahm, W. Schäfer, K. Wagner, DOS 2523586 (1975), Bayer AG.
- [70] W. von Bonin, L. Preis, U. von Gizycki, M. Dahm, DOS 2536493 (1975), Bayer AG.
- [71] W. von Bonin, L. Preis, U. von Gizycki, DOS 2624198 (1976), Bayer AG.

## Analyse der niedermolekularen Homologen von faserbildenden Polykondensaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Volker Rossbach<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Zahn zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Grauzone zwischen niedermolekularer und makromolekularer Chemie sind die Oligomere angesiedelt. Sie sind zwar bei faserbildenden Polykondensaten unerwünschte „natürliche Verunreinigungen“, leisten aber wertvolle Dienste als Modellverbindungen für die entsprechenden Polymere in der Grundlagenforschung. Während über viele Jahre neue Oligomerklassen präparativ erschlossen wurden und die Reinherstellung der höheren Oligomere vorangetrieben wurde, steht heute ihre Analytik im Vordergrund. Durch die Kombination von klassisch-chemischen und physikalisch-instrumentellen Analysemethoden aus Polymerchemie und niedermolekularer Chemie ist die Identifizierung von Oligomeren unbekannter Struktur, die analytische Verfolgung ihrer Synthese und die Bestimmung ihres Gehalts in technischen Polymeren in den letzten Jahren zur Routineaufgabe geworden.

### 1. Einleitung

Sieht man von einigen Spezialverfahren ab, so liefert die technische Synthese von Polymeren nicht nur Makromoleküle. Vielmehr enthalten Kunststoffe, Fasern, Lacke, Klebstoffe usw. häufig niedermolekulare Vorstufen des Polymers als „natürliche Verunreinigungen“. Sie weisen die gleiche Struktur wie die entsprechenden Polymermoleküle auf, lediglich die Zahl der Repetiereinheiten (Wiederholungseinheiten), aus denen sie aufgebaut sind, ist geringer. Für diese kurzketigen Homologen des Polymers führten *van der Want* und *Stavermann*<sup>[1]</sup> die Bezeichnung „Oligomere“ ein. *Kern*<sup>[2]</sup> hat den Oligomerbegriff später dahingehend eingengt, daß Oligomere jene niedermolekularen Polymerhomologen sind, die sich noch so weit voneinander unterscheiden, daß sie in chemische Individuen getrennt werden können. Diese Definition hat sich durchge-

setzt. Unter einem Oligomer versteht man heute eine „chemisch reine“ Verbindung; bei einem Polymer wird demgegenüber stillschweigend vorausgesetzt, daß es aus Polymerketten unterschiedlicher Länge bestehen kann und häufig auch Oligomermoleküle enthält.

Nach dieser Definition ist die Klassifizierung von Oligomeren an die Leistungsfähigkeit von Trennmethode gebunden. So wird man etwa ein Polystyrol mit 38 Repetiereinheiten, das sich durch Chromatographie von den benachbarten Polymerhomologen abtrennen läßt<sup>[3a]</sup>, als Oligomer bezeichnen. Bei den faserbildenden Polykondensaten (vgl. Abb. 1) müßte man dagegen bereits bei sehr viel niedrigeren *n*-Werten (Oligomerisierungs- oder Polymerisationsgrad) von Polymeren sprechen, denn hier lassen sich die niederen Polymerhomologen schon bei Molmassen von 1000 bis 2000 g/mol nicht mehr trennen. Angesichts dieser Sachlage erscheint die Definition von *Zahn* und *Gleitsmann*<sup>[3b]</sup> eindeutiger, die unter Oligomeren jene molekulareinheitlichen Anfangsglieder von polymerhomologen Reihen verstehen, die noch nicht die für das jeweilige Polymer typische physikalische Struktur (Überstruktur) aufweisen. Die höheren Glieder, die dieser Definition nicht mehr genügen, sich gleichwohl aber rein herstellen lassen, können als Pleionomere bezeichnet werden. Ungeachtet dieser unterschiedlichen Definitionen sollen im vor-

[\*] Prof. Dr. V. Rossbach  
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule  
Veltmanplatz 8, D-5100 Aachen  
Neue Adresse:  
Textilchemisches Laboratorium der Fachhochschule Niederrhein  
Adlerstraße 32, D-4150 Krefeld

[\*\*] Nach einem Vortrag beim GDCh-Fortbildungskurs „Schutzgruppenchemie – Methoden zur Umsetzung polyfunktioneller Moleküle“ am 11. Oktober 1979 in Aachen.