

Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids II*, **.

Von

F. Patat und K. Frömling.

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. August 1955.)

Die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids in Substanz erweist sich als thermisch gestartete Radikalpolymerisation, die mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher Temperaturabhängigkeit wie die durch Sauerstoff aktivierte Polymerisation in Lösung verläuft. Schon geringer Lösungsmittelzusatz bringt die thermische Polymerisation zum Erliegen. Ein Reaktionsschema mit Start-Kette-Abbruch wird diskutiert, das sowohl die Substanz- wie die Lösungspolymerisation wiedergibt. Der seinerzeit beschriebene Einfluß von Sauerstoff auf den Ablauf der Polymerisation erfährt dadurch eine wesentliche Korrektur.

Die Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid wird von 350 bis 600° C verfolgt und als gegenläufige Reaktionsfolge zur Polymerisation gefunden. Für das aus Polymerisation und Depolymerisation resultierende Gleichgewicht werden Druck- und Temperaturabhängigkeit festgestellt.

Einleitung.

In einer von uns im Jahre 1951 veröffentlichten Arbeit¹ (I) wurde die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids zum Gegenstand kinetischer Untersuchungen gemacht. Danach ist die Polymerisation des Phospho-

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zu seinem 70. Geburtstage gewidmet.

** Als I soll die Arbeit Patat-Kollinsky¹ „Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids“¹ gelten, die im folgenden Text auch mit (I) bezeichnet wird. — Eine Literaturzusammenstellung „Phosphornitrilchlorid“ findet sich in der Monographie von L. F. Audrieth, R. Steinmann und A. O. F. Toy, Chem. Rev. 32, 109 (1943).

¹ F. Patat und F. Kollinsky, Makromol. Chem. 6, 292 (1951).

nitrilchlorids (bei 300°C) eine Radikalkettenpolymerisation, die sich durch das Schema Start-Wachstum-Abbruch darstellen lässt. Sie verläuft in inerten Lösungsmitteln nach zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenergie wurde zu 40 kcal bestimmt, die Bruttogeschwindigkeitskonstante

für die Polymerisation in Tetra betrug $k = 4 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-\frac{40000}{2,3 RT}}$. Der Sauerstoff ist zur Polymerisation notwendig. Die Molekulargewichte der löslichen Teile der Lösungsmittelpolymerisate betrugen bis 130000 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 370, bezogen auf trimeres Phosphornitrilchlorid. Für die Substanzpolymerisation waren die Ergebnisse nicht ganz so eindeutig. Der Polymerisationsverlauf ergab eine scheinbare dritte Ordnung, die aber auf ein frühzeitiges Versiegen der Reaktion zurückzuführen war. Der Polymerisationsgrad der geringen löslichen Anteile der Substanzpolymerisate betrug nur zirka $\frac{1}{50}$ des Polymerisationsgrades der Lösungspolymerisate.

*Schmitz-Dumont*² zeigte, daß trimeres, aber auch tetrameres und hochpolymeres Phosphornitrilchlorid bei 600°C und geringem Druck in homogener Gasreaktion ein Gemisch der niederpolymeren Homologen ergeben. Als Erklärung nimmt er ein Gleichgewicht an, das mit steigendem Druck und sinkender Temperatur die hochpolymere Seite begünstigt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Substanzpolymerisation, um den Anschluß an die Lösungspolymerisation herzustellen und eine Verbindung zu der Gleichgewichts-Hochtemperaturpolymerisation zu finden.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das trimere Phosphornitrilchlorid wurde nach dem von *Schenck* und *Römer*³ angegebenen und nach (I) modifizierten Verfahren hergestellt. Schmp. 114° (korrig.).

Als inertes Lösungsmittel für Lösungspolymerisationen diente die bei 76,7° konstant siedende Mittelfraktion von Tetrachlorkohlenstoff p. a. der Fa. Merck. Brechungsindex $n_{20} = 1,4608$ (Literatur: $n_{20} = 1,4607$).

2. Versuchsdurchführung.

a) *Polymerisationsanordnung:* Das Phosphornitrilchlorid wurde in abgeschmolzenen Ampullen aus Jenaer Geräteglas, in einigen Fällen aus Supremax- und Quarzglas, polymerisiert. Ihr Volumen betrug zirka 12 ml. Die Ampullen wurden in verschraubten Druckrohren aus Stahl in den Polymerisationsofen eingeführt. Als Polymerisationsofen diente ein elektrisch geheizter, gut isolierter Aluminiumblock, der zur Aufnahme der Druckrohre mit sieben Bohrungen versehen war, sowie mit zwei kleineren für Thermometer

² *O. Schmitz-Dumont*, Z. Elektrochem. 45, 651 (1939).

³ *R. Schenck* und *G. Römer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1343 (1924).

und Thermoelement. Die Beheizung wurde über eine Thermoelement-Reglerkombination gesteuert, die es erlaubte, die gewünschte Temperatur auf $\pm 2^\circ\text{C}$ einzustellen.

b) *Füllung der Ampullen:* Das trimere Phosphornitrilchlorid wurde bei Temperaturen dicht unterhalb seines Schmelzpunktes mit Hilfe der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur in die vorher mit rauchender Salpetersäure gereinigten und im Hochvak. ausgeheizten Ampullen eingesublimiert. Durch Vertauschen des mit flüssiger Luft gefüllten Dewargefäßes von der Lösungsmittelvorratsampulle zur Polymerisationsampulle wurde gegebenenfalls der Tetrachlorkohlenstoff in diese eindestilliert, mit Reinststickstoff mehrfach gespült und im Hochvak. abgeschmolzen.

Der zum Spülen der Ampullen verwendete Reinststickstoff war im Kupferturm von Sauerstoff und mit Phosphorpentooxyd von Feuchtigkeit befreit worden⁴. Sauerstoffgehaltsbestimmungen ergaben maximal $6 \cdot 10^{-4}$ Vol.-% O₂.

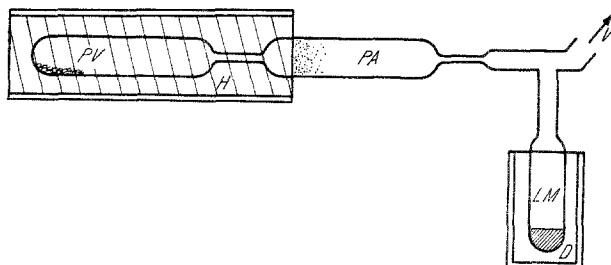


Abb. 1. Füllapparatur für Polymerisationsampullen. PA Polymerisationsampulle, PV Phosphornitrilchlorid-Vorrat, LM Lösungsmittelvorrat, H Heizrohr, D Dewar, V Vakuum- und Stickstoffanschluß.

c) *Polymerisationsbedingungen und Umsatzbestimmungen:* Die Polymerisationsampullen wurden mit 2 g trimarem Phosphornitrilchlorid beschickt und in den auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Ofen gesteckt. Als Zeit 0 wurde der Zeitpunkt angesetzt, bei dem der Ofen nach vorübergehendem Temperaturabfall die eingestellte Temperatur wieder erreichte. Die Ampullen wurden nach der Entnahme aus dem Ofen abgeschreckt.

Die Umsatzbestimmungen wurden durch extraktive Abtrennung des nicht umgesetzten Trimeren zusammen mit den gebildeten niedermolekularen Phosphornitrilchloriden vom Hochpolymeren vorgenommen. Es wurde zweimal mit der 30fachen Menge Lösungsmittel (300°-Reihe Tetra, 270- und 250°-Reihe Äther, da bei diesen Tetra schon merkbare Mengen an Polymerem löste) 12 Stdn. ausgezogen. Die Monomerlösungen wurden abdekantiert, eingedampft und ausgewogen, die Auswaagen nach Erwärmung im Vak. auf Gewichtskonstanz überprüft.

d) *Molekulargewichtsbestimmungen:* Für die Berechnung des Molekulargewichtes wurde die in (I) ermittelte Beziehung „Grenzviskositätszahl-Molekulargewicht“ herangezogen, die durch vergleichende viskosimetrische und osmotische Messungen an Lösungen von Fraktionen in Toluol im Molekulargewichtsbereich 10 — 130000 zu $[\eta] = 0,165 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,69}$ gewonnen war. Es wurden Grenzviskositätszahlen durch Messungen mit dem Ubbelohde-

⁴ R. Fricke, zit. bei F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

Viskosimeter mit variablem Fremddruck ermittelt. Für die Grenzwertbildung wurden bei vier verschiedenen Konzentrationen die Durchflußzeiten für vier Drücke aus je drei Einzelmessungen herangezogen. Die Konzentrationen wurden durch Eindampfen der Lösungen bestimmt. Die Durchflußzeiten lagen zwischen 35 und 350 Sek., Korrekturen wurden nicht angebracht. Da aber keine zuverlässigen Bestimmungen in Toluol möglich waren und die erhaltenen Viskositätszahlen außerhalb des Bereiches lagen, für den die Beziehung hergeleitet war, gelten die hier angegebenen Molekulargewichte nur als Schätzwerte.

e) *Depolymerisationsanordnung und Umsatzbestimmung:* Für die Depolymerisationsversuche unter Luftausschluß wurde das Polymere in einer kleinen, an einem Ende dünnwandigen Glasampulle hergestellt, die zur Depolymerisation in ein 80 cm langes Rohr gesteckt wurde. Das Rohr führte auf der einen Seite über zwei Schließhähne zur Hochvakuumleitung und zur Reinststickstoffleitung, auf der anderen Seite wurde es abgeschmolzen.



Abb. 2. Depolymerisationsanordnung. D Depolymerisatringe, P Polymerampulle, H Heizrohr, V Vakuum- und Stickstoffanschluß.

Die Anordnung wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült und die Ampulle mit Hilfe des ersten Schließhahnes an der verdünnten Stelle geöffnet. Über das lange Rohr wurde ein auf die gewünschte Temperatur vorgeheizter elektrischer Ofen so übergezogen, daß er 20 cm vor den Schließhähnen endete. Er wurde nach vorbestimmten Zeiten jeweils entfernt und nach dem Abkühlen des Rohres wieder übergeschoben, doch wurde jedesmal die Entfernung zu den Hähnen um 20 cm vergrößert. Auf diese Weise entstanden in dem Glasrohr mehrere getrennte Depolymerisatringe, die die Umsatzbestimmungen für mehrere aufeinanderfolgende Zeiten gestatteten. Die Anordnung stand während des ganzen Versuchs unter einem Druck von 2 mm Hg (Reinststickstoff), damit die einzelnen Ringe nicht zu weit auseinander gezogen erhalten wurden (Abb. 2).

3. Versuchsergebnisse.

a) *Sauerstoffeinfluß auf die Substanzpolymerisation.*

Im Verlauf der zunächst unternommenen zahlreichen Polymerisationsversuche, die darauf abzielten, stets farblose Polymerivate zu erhalten, zeigte es sich, daß auch unter Sauerstoffausschluß bei hinreichender Sauberkeit des Trimeren Polymerisation eintrat⁵. Bei den Reihenversuchen wurde unter Sauerstoffausschluß gearbeitet. Die so hergestellten Substanzpolymerivate wiesen gegenüber denen, die mit Sauerstoff polymerisiert wurden, erheblich bessere Löslichkeitseigenschaften auf.

⁵ Im Gegensatz zu früheren Versuchen (I).

b) Verhalten der Polymerisate gegenüber Lösungsmitteln.

Als relativ beste Lösungsmittel wurden festgestellt: Schwefelkohlenstoff, Chloroform und mit abnehmendem Lösungsvermögen Äthylbromid, Methylenchlorid, Brombenzol, Benzol, Xylol, Toluol.

Ein abweichendes Verhalten zeigten Dimethylformamid und Cyclohexanon. Dimethylformamid setzte sich mit Phosphornitrilchlorid jeden

Polymerisationsgrades um, so daß mit Wasser verdünnt werden und das Halogen *quantitativ* mit Silbernitrat aus stark salpetersaurer Lösung gefällt werden konnte. Auch Cyclohexanon löste Phosphornitrilchlorid unter Zersetzung auf.

Die Löslichkeit der Polymerisate ist in erster Linie von ihrer Herstellungstemperatur abhängig. Bei 200°C hergestellte Polymerisate sind in Chloroform innerhalb eines Tages löslich,

bei 330° zu drei Viertel nur mehr quellbar. Die Polymerisationsdauer bei gegebener Temperatur und die Konzentration spielt eine untergeordnete Rolle, wie die Tabelle 1 zeigt.

Abweichend davon verhält sich das Substanzpolymerisat, das unter Sauerstoffzusatz gewonnen wird. Hier nimmt die Löslichkeit, wie in (I)

Tabelle 1.
Einwaage je 2 g.

Versuch	Polymerisations-temperatur $^{\circ}\text{C}$	Konzentration in %	Lösliches in % vom Umsatz		$\frac{100}{100-U}$
			g	%	
A*	270	15	54		
B*	300	15	34,3		
D*	300	30	31,5		
C*	330	15	26,3		
S	300	100	29,1		
T	200	100	100		

* Nach (I).

Tabelle 2.
Einwaage je 2 g.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Polymerisations-dauer Stdn.	Umsatz U		$\frac{100}{100-U}$
		g	%	
300	0,25	0,042	0,2	1,02
	0,5	1,171	58,5	2,41
	0,75	1,491	74,6	3,94
	1,0	1,535	76,8	4,32
	1,25	1,566	78,3	4,61
270	0,5	0,353	17,7	1,216
	1,0	0,856	42,8	1,748
	1,5	1,056	52,8	2,120
	2,0	1,178	58,9	2,433
250	1,0	0,195	9,8	1,087
	2,0	0,430	21,5	1,275
	3,0	0,562	28,1	1,392

gezeigt wurde, mit steigendem Polymerisationsumsatz stark ab, ein Befund, den wir bestätigen konnten.

c) Substanzpolymerisation.

Die Auswertung der Umsatzbestimmungen für die Polymerisationsreaktion bei verschiedener Polymerisationsdauer und Temperatur ist in der Tabelle 2 und den Abb. 3 bis 5 vorgenommen.

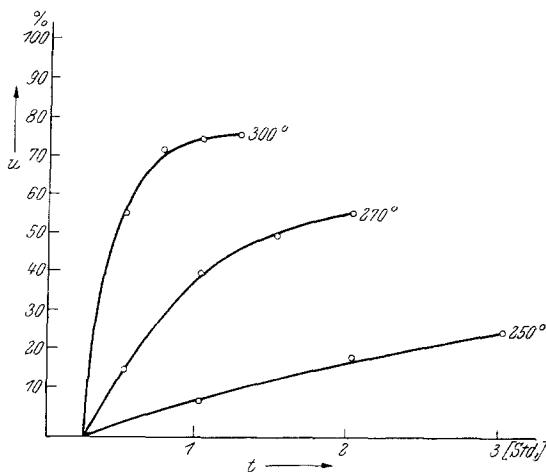


Abb. 3.

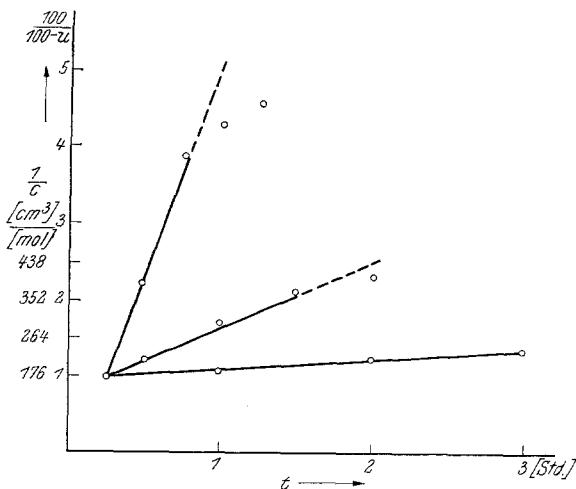


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Umsatz-Zeitkurven der Substanzpolymerisation von Phosphornitrilchlorid.

Setzt man als Anfangskonzentration $c_0 = 100$, ist die jeweilige Konzentration $c = 100 - U$ (U = Umsatz in %). Bei der Auftragung von $\frac{100}{100-U}$ gegen die Zeit t in Abb. 4 erhält man für die drei Temperaturen Geraden, von denen erst bei größeren Umsätzen Abweichungen auftreten. Die Substanzpolymerisation verläuft somit nach zweiter Ordnung.

Um der Abb. 4 die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion im absoluten Maßsystem entnehmen zu können, ist die Ordinate mit einer entsprechenden Eichung versehen. Man erhält für

$$300^\circ \text{ C: } k_{br} = 0,27 \quad (\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}),$$

$$270^\circ \text{ C: } k_{br} = 0,045 \quad (\text{,,}, \text{,,}),$$

$$250^\circ \text{ C: } k_{br} = 0,0075 \quad (\text{,,}, \text{,,}).$$

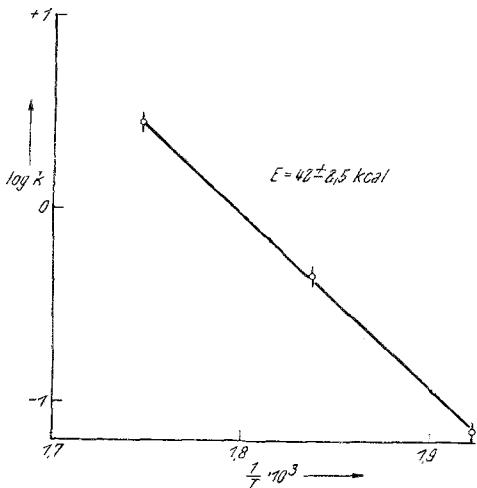


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Substanzpolymerisation von Phosphornitrilchlorid.

Aus der Auftragung $\log k$ gegen $1/T$ in Abb. 5 erhält man die Aktivierungsenergie der Polymerisationsreaktion zu $E_{\text{Pol}} = 42 \pm 2,5 \text{ kcal}$.

d) Molekulargewichte der Blockpolymerivate.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Eine direkte Lösung der Polymerivate in Toluol war nicht zu erzielen. Es wurden unfractionierte Lösungen in Chloroform verwendet. Um einen vergleichsweisen Wert für die Größe der Grenzviskositätszahl einmal gelöst in Toluol und dann in Chloroform zu erhalten, und um zu zeigen, daß die Grenzviskositätszahlen in der gleichen Größenordnung liegen, wurde eine konzentrierte Chloroformlösung 2mal mit der 5fachen Menge Toluol versetzt und jedesmal auf das Ausgangsvolumen wieder eingeeengt, um so das Chloroform weitgehend durch Toluol zu verdrängen. Dieser Versuch wurde mit T bezeichnet. Es bleibt allerdings fraglich, ob das angewandte Verfahren zum Umsolvatisieren des Polymeren ausreicht und wie weit die Molekulargewichtsverteilung der gelösten Anteile ähnlich ist. Die Messungen lassen darum nur die Aussage zu, daß die erhaltenen Blockpolymerivate sehr hoch-

viskositätszahl ein mal gelöst in Toluol und dann in Chloroform zu erhalten, und um zu zeigen, daß die Grenzviskositätszahlen in der gleichen Größenordnung liegen, wurde eine konzentrierte Chloroformlösung 2mal mit der 5fachen Menge Toluol versetzt und jedesmal auf das Ausgangsvolumen wieder eingeeengt, um so das Chloroform weitgehend durch Toluol zu verdrängen. Dieser Versuch wurde mit T bezeichnet. Es bleibt allerdings fraglich, ob das angewandte Verfahren zum Umsolvatisieren des Polymeren ausreicht und wie weit die Molekulargewichtsverteilung der gelösten Anteile ähnlich ist. Die Messungen lassen darum nur die Aussage zu, daß die erhaltenen Blockpolymerivate sehr hoch-

polymer sind mit einem geschätzten Molekulargewicht von 10^6 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2500 bis 3000.

Produkt I polymerisiert bei 300°C , 16 Stdn.,

Produkt II polymerisiert bei 300°C , 4 Stdn.

Tabelle 3. Molekulargewichte der Blockpolymerisate.

Produkt	Konz. c (g/l)	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	[η]	\bar{M}
I	2,64	1,94	0,73		
	1,58	0,94	0,59		
	0,944	0,53	0,56	0,395	
	0,378	0,17	0,45		
I T	1,83	0,79	0,43		
	1,11	0,43	0,38		
	0,444	0,14	0,32	0,28	
	0,267	0,07	0,27		
II	8,33	3,38	0,41		
	3,33	0,92	0,28		
	2,00	0,51	0,26	0,20	
	1,33	0,30	0,23		

In Abb. 6, die die Beziehung Grenzviskositätszahl-Molekulargewicht wiedergibt, sind die Blockpolymerisate dieser Arbeit (ohne Sauerstoff)

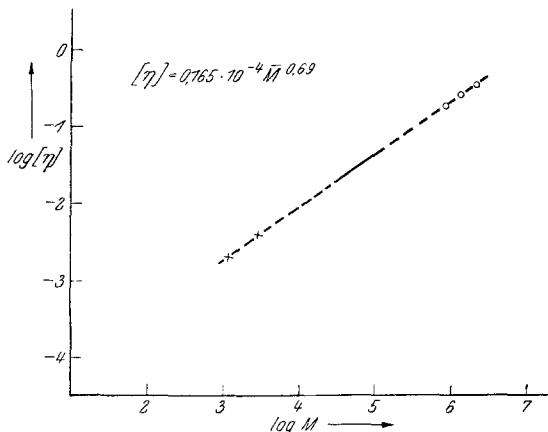


Abb. 6. Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung für Phosphornitrilchloridpolymere.

als Kreise eingezeichnet; der Bereich der Lösungspolymerisate, für die die Beziehung abgeleitet wurde (I), ist ausgezogen, die Blockpolymerisate der gleichen Arbeit (mit Sauerstoff) sind als Kreuze eingefügt.

e) *Lösungsmittelpolymerisation mit steigender Monomerkonzentration.*

Der Übergang von der Lösungs- zur Substanzpolymerisation ist im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten gegenüber Sauerstoff interessant. Die in Tabelle 4 aufgenommenen Polymerisationen in Lösung mit steigender Konzentration an Phosphornitrilchlorid wurden wie die Substanzpolymerisationen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt.

Tabelle 4.

Versuch	Gewichts-%	Temperatur °C	Zeit	Umsatz % gefunden	Umsatz % berechnet
1	10,3	270	12 Stdn.	0	73,9
2	10,1	270	5 Tage	23,7	95,1
3	50	270	12 Stdn.	0	83,3
4	40	300	4 „	0	85,9
5	50	300	4 „	0	88,6
6	60	300	4 „	0	90,6
7	70	300	4 „	0	91,9
8	80	300	4 „	0	93,0
9	85	300	4 „	0	93,5
10	90	300	4 „	18	93,8
11	95	300	4 „	23	94,2
12	100	300	4 „	93,3	95,7
13	80	330	4 „	4	94,1
14	80	330	24 „	16	99,0

Man entnimmt der Tabelle 4, daß die Geschwindigkeit der Lösungspolymerisation bei Sauerstoffausschluß (Umsatz gefunden) um Größenordnungen gegenüber vergleichbaren Werten bei Anwesenheit von Sauerstoff zurückbleibt (Umsatz berechnet) und erst bei hohen Monomerkonzentrationen zu beträchtlicheren Umsätzen führt. Bei Versuchen ohne Umsatz ließ sich das Ausgangsmaterial *unverändert mit sauberem Schmelzpunkt* zurückgewinnen.

f) *Depolymerisationen, Umsatzbestimmungen.*

Die Depolymerisation des polymeren Phosphornitrilchlorids verläuft oberhalb 350° C im Vakuum bei Feuchtigkeitsausschluß rückstandslos, auch wenn die Polymerisate unter Sauerstoff hergestellt worden waren. Man erhält in jedem Falle ein Gemisch der niederen Homologen. Das Depolymerisat besteht zu zirka zwei Dritteln aus Trimerem und Tetramerem und zu zirka einem Drittel Penta- bis Heptamerem.

Die Umsatzkurven der Depolymerisation sind für verschiedene Temperaturen in Tabelle 5 und Abb. 7 wiedergegeben.

Die Depolymerisationsgeschwindigkeiten erweisen sich als abhängig von der Diffusion an die Oberfläche und damit von der jeweiligen Ober-

fläche des Polymeren. Diese wurde bei den Versuchen K, L und M gegenüber H und I dadurch vergrößert, daß die Polymerisationsampullen mit Glaswolle gefüllt und während der Polymerisation gedreht wurden. Dennoch gelang es nicht, die Oberfläche hinreichend groß zu machen

Tabelle 5.
Depolymerisation in %.

Zeit (Std.)	H 405° C	I 430° C	K 425° C	L 395° C	M 366° C
0,25			26,4		
0,5			42,1	30,9	18,7
0,75			51,0		
1	21,5	24,6	58,6	55,5	32,7
1,5			75,0		
2	34,3	42,7	90,3	95,8	55,7
2,5			98,5	99,0	66,6
3	45,8	58,7			75,1
4	57,5	71,6			91,6
5		83,7			
6	77,1	95,7			

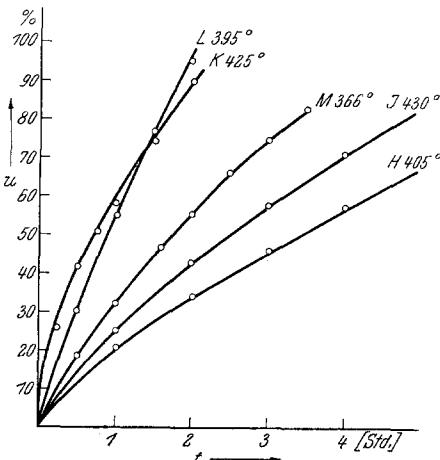


Abb. 7. Umsatz-Zeitkurven der Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid.

und die Diffusion auch für die späteren Reaktionsphasen als geschwindigkeitsbestimmenden Faktor auszuschalten, was sich aus der Kreuzung der 395°- und 425°-Kurven bei höherem Umsatz erkennen läßt.

Will man trotz dieser Mängel eine Aktivierungsenergie der Depolymerisation bestimmen, so eignen sich dazu am ehesten die ersten Punkte der Reihen K, L, M, wo bei übereinstimmenden Reaktionsbedingungen größte Oberflächen vorhanden waren. Unter Annahme eines linearen Kurvenverlaufes, eine Vereinfachung, die bei kleinen Umsätzen noch keine zu großen Fehler ergibt, erhält man bei Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ die Gerade der Abb. 8, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie zu $E_{Dep} = 14,4 \text{ kcal}$ ermittelt wird.

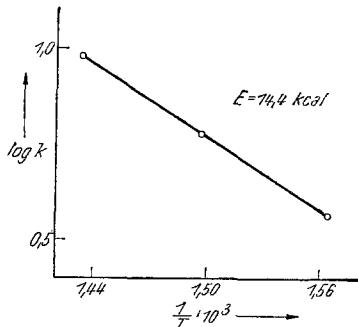


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Depolymerisation von polymerem Phosphornitrilchlorid.

g) Hochtemperatur-, Tieftemperaturpolymerisation.

Zur Nacharbeitung des Versuches von Schmitz-Dumont² wurde in der üblichen Weise eine Supremaxglasampulle mit 0,2 g trimerem

Phosphornitrilchlorid beschickt und unter Hochvak. abgeschmolzen. Diese Ampulle wurde 2 Stdn. auf 600° C erhitzt, ohne daß Bildung von Hochpolymerem beobachtet wurde. Beim Abkühlen kondensierte zuerst eine Flüssigkeit, die später teilweise fest und kristallin wurde und aus einem Gemisch der niedermolekularen Phosphornitrilchloride bestand.

Wurde nun diese Ampulle anschließend auf 300° C erhitzt, so erhielt man neben sehr wenig kristalliner niederpolymerer Substanz glasklaren hochpolymeren Phosphornitrilchloridkautschuk, den man auch erhielt, wenn das Trimere unter gleichen Bedingungen direkt auf 300° C erhitzt wurde. Bei 600° C ergibt das Hochpolymere wieder das niedermolekulare Gemisch. Diese Umwandlungen konnten beliebig oft wiederholt werden. Nach dem Gasgesetz ohne Korrektur berechnet, betrugen die Drucke in der Ampulle bei 300° C 2 Atm. und bei 600° C 3 Atm.

Wurden Ampullen gleichen Volumens mit größeren Einwaagen beschickt, erhielt man sowohl bei 600° C als auch bei 300° C das hochpolymeres Phosphornitrilchlorid.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die experimentellen Ergebnisse.

Die durch die geschilderten Versuche gesicherte Polymerisation in Substanz ohne Sauerstoff erfordert einen anderen Reaktionsablauf der Polymerisation als in (I) für die Lösungsmittelpolymerisation mit Sauerstoff diskutiert wurde. Es sei denn, daß man die Annahme macht, daß die beiden Polymerisationsabläufe prinzipiell verschieden vonstatten gehen, was in Hinsicht auf die gefundenen gleichen Polymerisationsgeschwindigkeiten höchst unwahrscheinlich und so gut wie ausgeschlossen ist.

Zunächst seien die in (I) und dieser Arbeit gemachten Befunde nochmals summarisch wiedergegeben:

a) Die Geschwindigkeiten der Polymerisation in Substanz ohne Sauerstoff und in Lösungsmittel mit Sauerstoff sind bei gleichen Temperaturen praktisch gleich. Der Zusatz von Lösungsmittel bei der Substanzpolymerisation ohne Sauerstoff bringt die Polymerisation rasch zum Erliegen.

b) Bei der Lösungsmittelpolymerisation ohne Sauerstoff unterbleibt innerhalb normaler Zeiten jede Reaktion. Das Ausgangsprodukt wird schmelzpunktstrein zurückgewonnen.

c) Im Gegensatz dazu werden bei allen Depolymerisationsversuchen neben dem Trimeren in vergleichbaren Mengen auch höhere Ringe (Tetra- bis Heptameres) gefunden. Sämtliche Polymerivate — auch die unter Sauerstoff hergestellten — lassen sich restlos zu den niedrigmolekularen ringförmigen Phosphornitrilchloriden depolymerisieren.

- d) Für alle Polymerisationsabläufe wird die 2. Ordnung gefunden.
- e) Bei allen Polymerisationsabläufen ist der unlösliche Anteil in erster Linie durch die Polymerisationstemperatur und nicht die Konzentration und Polymerisationsdauer bestimmt⁶.
- f) Die Molekulargewichte liegen bei Substanzpolymerisationen ohne Sauerstoff in der Größenordnung von 10^6 , Lösungsmittelpolymerivate weisen mit sinkender Konzentration Molekulargewichte von 10^5 bis 10^4 auf.

2. Kinetik der Polymerisation.

Start: Die geschilderten experimentellen Ergebnisse schließen eine Beteiligung von Sauerstoff bei der Startreaktion, wie in (I) angenommen wurde, aus. Die Polymerisationsanregung in Substanz muß rein thermisch sein. Die Startreaktion wird als Ringsprengung vorgeschlagen. Für ihren monomolekularen Verlauf spricht die Tatsache, daß in Lösungen ohne Sauerstoff (unter welchen Verhältnissen keine Polymerisation eintritt) schmelzpunktsreines Ausgangsprodukt zurückgewonnen wird, während ein bimolekularer Start unter diesen Bedingungen hexameres Produkt erwarten läßt, das sich nach Depolymerisationsversuchen leicht bildet.

Wachstum: Die in der Startreaktion aufgebrochenen Trimeren werden in der Wachstumsreaktion bimolekular zum Hochpolymeren reagieren.

Abbruch: Da die Polymerisation in allen Fällen nach 2. Ordnung verläuft, muß bei monomolekularem Start der Abbruch gleichfalls monomolekular sein.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich folgendes kinetisches Schema:

1. Start (M) $\rightarrow (M^*)$; $-\frac{dc}{dt} = k_s(M)$.
2. Wachstum $(M_{n-1}^*) + (M) \rightarrow (M_n^*)$; $-\frac{dc}{dt} = k_w(M)(M^*)$.
3. Abbruch $(M_n^*) \rightarrow (M_n)$; $-\frac{dc}{dt} = k_a(M_n^*)$.

Man erhält für die Reaktionsgeschwindigkeit:

a) $v_{br} = v_w = k_w(M)(M^*)$.

Im quasistationären Zustand ist $v_{\text{Start}} = v_{\text{Abbruch}}$.

b) $k_s(M) = k_a(M^*)$; $(M^*) = \frac{k_s}{k_a}(M)$.

b in a ergibt

c) $v_{br} = \frac{k_w \cdot k_s}{k_a}(M)^2$.

⁶ Für die Polymerisation in Substanz unter Sauerstoffzusatz gilt dieser Befund nicht. Hier tritt offensichtlich in einer sekundären Reaktion eine zusätzliche Vernetzung ein, deren Ausmaß im Gegensatz zur Polymerisation unter Sauerstoffausschluß stark konzentrationsabhängig ist und nicht weiter berücksichtigt werden soll.

Die so erhaltene Beziehung bringt zum Ausdruck, daß die Bruttogeschwindigkeit, wie experimentell gefunden (I), allein von der Monomerkonzentration bestimmt wird.

3. Einfluß des Lösungsmittels (Tetra) und von Sauerstoff.

Der Zusatz von Lösungsmittel zur sauerstofffreien Substanzpolymerisation verhindert in niedrigen Prozentsätzen bereits jegliche Reaktion. Diese Reaktionshemmung wird aufgehoben, wenn Sauerstoff zugesetzt wird, wobei die Sauerstoffwirkung in weiten Grenzen unabhängig von seiner Menge ist. Man wird also annehmen können, daß das Lösungsmittel geeignet ist, das aufgebrochene Trimere zu desaktivieren und der Sauerstoff diese desaktivierende Wirkung des Lösungsmittels seinerseits aufhebt. Da sich bei der Desaktivierung durch das Lösungsmittel eine, wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, bei der Reaktivierung durch Sauerstoff dagegen nicht, wird letztere wesentlich vollständiger verlaufen. Da es sich ferner bei Desaktivierung und Reaktivierung um wenige aktive Moleküle handelt, ist der große Einfluß geringer Mengen von Lösungsmittel einerseits und Sauerstoff anderseits und deren konstante Wirkung in weiten Konzentrationsbereichen verständlich.

4. Polymerisationsgrad.

Die kinetische Kettenlänge, die dem Polymerisationsgrad gleichzusetzen ist, wenn eine eventuelle Übertragung außer Ansatz bleibt, ergibt sich zu:

$$\nu = P = \frac{\text{Bruttogeschwindigkeit}}{\text{Startgeschwindigkeit}} = \frac{\text{Kettenwachstum}}{\text{Kettenabbruch}} = \frac{k_w}{k_a} (M).$$

Die Proportionalität des Polymerisationsgrades mit der Konzentration kommt einigermaßen bei Lösungspolymerisaten aus niedrigen Konzentrationen in der Tabelle 5 der Arbeit (I) zum Ausdruck, der wir folgende Molekulargewichte der vergleichbaren Fraktionen II entnehmen (Fehlerbreite zirka $\pm 15\%$):

Bez.	Konz.	\bar{M}	K'
E	5%	45600	26
F	10%	108000	31
B	15%	123000	24
D	30%	131800	(13)

Die K' -Werte der Gleichung $P = K' (M)$ ergeben ein arithmetisches Mittel von 27. Mit diesem Mittelwert folgt für die sauerstofffreie Substanzpolymerisation ein Molekulargewicht um 950000, was sich mit dem ermittelten Größenordnungsmäßig deckt.

Diese Abschätzung der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Monomerkonzentration bestätigt weiters die Entscheidung der Molekularität von Start und Abbruch, die vorne als monomolekular begründet wurde.

Zu diskutieren wäre noch eine eventuelle Übertragungsreaktion durch Monomeres oder durch Lösungsmittel. Man könnte versucht sein, das geringe Molekulargewicht des Versuches D durch eine Übertragung durch das Monomere zu deuten, wogegen aber das hohe Molekulargewicht der Substanzpolymerisate eindeutig spricht. Eine Übertragung durch das Lösungsmittel ist nach dem geschilderten Desaktivierungs- und Reaktivierungsmechanismus und deren Abhängigkeiten kaum konstruierbar.

5. Lösliches/unlösliches Polymerisat und Sauerstoffeinfluß darauf.

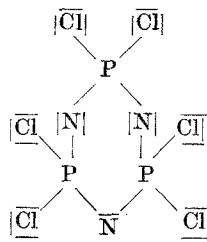
In (I) wurde der nichtlösliche Anteil der Polymeren nicht weiter berücksichtigt und seine Bildung nicht näher verfolgt. Die Tatsache, daß sich aus der Charakterisierung des löslichen Anteiles brauchbare Gesetzmäßigkeiten ergeben, wurde als Rechtfertigung dieser Vernachlässigung angesehen. Die in dieser Arbeit durchgeföhrten Polymerisationsversuche zeigten nun überraschend, daß das Verhältnis von löslichem zu unlöslichem Polymerisatanteil bei der Substanzpolymerisation ohne Sauerstoff und Lösungspolymerisation mit Sauerstoff bei gegebener Temperatur konstant und unabhängig von den Reaktionsbedingungen ist. Das bedeutet, daß der unlösliche Anteil nicht ein Teil des löslichen ist, mit anderen Worten, der unlösliche und lösliche Anteil nicht die Polymerverteilung charakterisiert. Vielmehr wird man aus dem experimentellen Ergebnis folgern, daß der unlösliche Anteil aus dem löslichen Polymeren in einer Folgereaktion gebildet wird. Dafür spricht auch die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der beiden Anteile, die zeigt, daß die für die Bildung des unlöslichen Anteiles maßgebende Aktivierung in der Größenordnung der Polymerisation liegt und damit wohl am einfachsten durch eine Vernetzungsreaktion der Polymeren untereinander zu deuten ist. Diese Vernetzungsreaktion ist bei Substanzpolymerisation unter Sauerstoff beschleunigt und führt, wie in (I) und durch ergänzende Versuche gefunden wurde, zu weitgehend unlöslichen Polymerisaten. Diese zusätzliche sauerstoffkatalysierte Vernetzung erfolgt aber langsamer als die geschilderte Vernetzung der Hochpolymeren untereinander, was daraus zu entnehmen ist, daß sie sich bei den Lösungspolymerisaten nur mehr bei hohen Umsätzen andeutet.

Der Sauerstoff wird dabei praktisch nicht verbraucht und sicher nicht stöchiometrisch eingebaut, da auch unlösliche Polymerisate glasklar bleiben und rückstandslos depolymerisiert werden können.

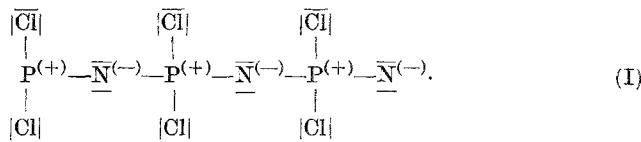
6. Molekulare Einzelheiten des Polymerisationsablaufes.

Der geschilderte Ablauf der Polymerisation, der von den Erfahrungen bei Vinylpolymerisationen abweicht, reizt dazu, den molekularen Mechanismus im einzelnen zu diskutieren.

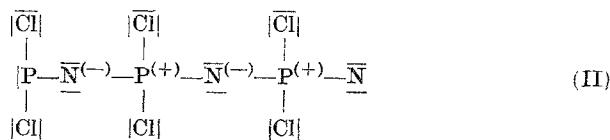
Legt man dem trimeren Phosphornitrilchlorid die Elektronenkonfiguration zugrunde?



und öffnet den Ring zwischen Stickstoff und Phosphor (Startreaktion), so erklärt sich aus der entstehenden radikalartigen Kette die Polymerisationstendenz.

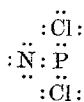


Für die radikalartige Kette wird man neben der angezeigten Formulierung (I) auch die mesomere Form (II)

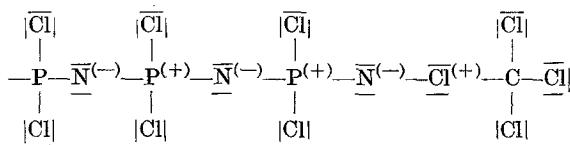


in Betracht ziehen müssen, bei der das endständige Stickstoffatom eine Elektronenlücke aufweist und der Phosphor ein Oktett erreicht. Die Kette wird also je nach ihrer Beanspruchung mehr nach der einen oder anderen aufgeschriebenen Alternativformel reagieren. Da die Versuche in Substanz ausgesprochene Desaktivierung durch Tetra ergeben haben, ein Lösungs-

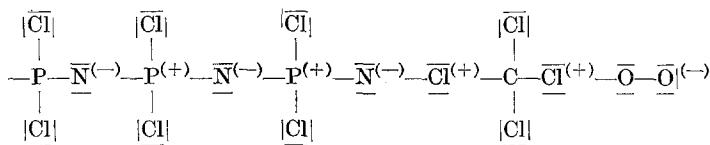
⁷ E. Wiberg schreibt in formaler Anlehnung an die Phosphorsäuren die Monomereinheit



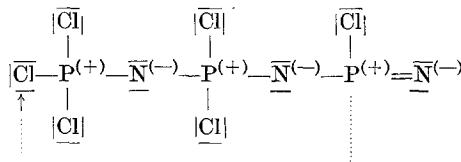
mittel, das bei Vinylpolymerisationen die größte Übertragungstendenz zeigt, wird man für das Reaktionsgeschehen zunächst die Grenzformel II näher betrachten müssen. Die Desaktivierung durch Tetra bedeutet die Auffüllung der Elektronenlücke am Stickstoff.



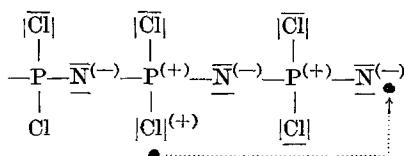
Das entstehende Addukt mag nun bei Zufügen von Sauerstoff soweit labilisiert werden, daß die Polymerisation stattfinden kann.



Für den monomolekularen Abbruch besteht, abgesehen vom Ringschluß bei niedrigen Ketten, die Möglichkeit, daß ein stickstoffnahes Chlor an das Elektronenpaar des Phosphors am anderen Ende tritt und damit die Kette durch eine PN-Doppelbindung stabilisiert wird.



Die Grenzformel II für das wachstumsfähige Radikal legt auch einen Abbruch nahe, der monomolekular ist und auf die Weise erfolgt, daß die Elektronenlücke am Stickstoff durch ein Chloratom an einem Phosphor der Kette abgesättigt wird. Diese Besetzung der Elektronenlücke am Stickstoff durch ein Chloratom an einem Kettenphosphor erscheint uns im Hinblick auf die Elektronenabsaugung der betroffenen PCl-Bindung wenig wahrscheinlich.



7. Gleichgewicht Polymerisation — Depolymerisation.

Man wird den Erscheinungen der Polymerisation und Depolymerisation im ganzen untersuchten Temperatur- und Druckbereich am ehesten durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Polymerisation und Depolymerisation gerecht, für das in Übereinstimmung mit *Schmitz-Dumont*² eindeutige Druck- und Temperaturabhängigkeiten gefunden wurden, die sowohl das Gebiet der Hoch- wie der Tieftemperaturpolymerisation umfassen.

Die Polymerisation als Hinreaktion setzt beim trimeren und tetrameren Phosphornitrilchlorid um 250° C mit merkbarer Geschwindigkeit ein. Die Rückreaktion, die Depolymerisation, wird erst bei etwa 350° C und geringen Drucken deutlich.

Druckerhöhung bei gleicher Temperatur bewirkt die Zunahme an hochpolymeren Anteilen. Man erhält im ganzen Temperaturbereich von 250 bis 600° C hochpolymeren Phosphornitrilchloridkautschuk als Reaktionsprodukt, wenn man die Einwaagen und damit die Drucke in den Ampullen hoch genug wählt. Auf der anderen Seite depolymerisiert das Hochpolymere im Vakuum restlos, wenn man es auf 350 bis 600° C erhitzt, wo es unter Druck sonst polymerisiert.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes lässt sich aus den Versuchen mit konstanter Einwaage bei 300 und 600° C ablesen. Hier wurde bei 600° C und dem höheren Druck (3 Atm.) niederpolymeres, bei 300° C (2 Atm.) hochpolymeres Phosphornitrilchlorid als Reaktionsprodukt gefunden. Temperaturerhöhung bei gleichbleibendem Druck begünstigt die Bildung niedermolekularer Produkte, womit auch die Exothermität der Polymerisationsreaktion zum Ausdruck kommt.