

## Stereospezifische Polymerisation

Von HEINRICH HOPFF und HANS-GEORG ELIAS

Laboratorium für Organisch-Chemische Technologie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

### 1 Historische Entwicklung

Noch bis vor etwa zehn Jahren galt als allgemeine Regel, daß die durch Polymerisation hergestellten makromolekularen Substanzen durchwegs amorph sind oder günstigstenfalls aus nebeneinanderliegenden amorphen und kristallinen Anteilen bestehen. Die geringe Kristallinität der einzelnen Verbindungen wurde auf Unterschiede im chemischen Aufbau der Polymeren zurückgeführt (1,2- neben 1,3-Verknüpfungen, Verzweigungen, Einfluß der Größe der Substituenten).

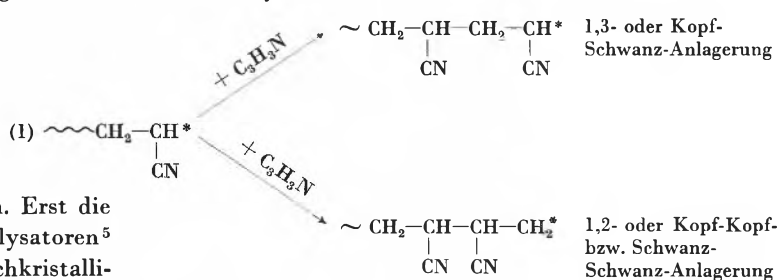
SCHILDKNECHT und Mitarbeiter<sup>1</sup> beobachteten dann 1948 bei Polyvinyläthern eine eindeutige Abhängigkeit der Festkörpereigenschaften von den Polymerisationsbedingungen. Radikalisch hergestellte Produkte waren amorph, kationisch bei tiefen Temperaturen erzeugte waren kristallin. Die Unterschiede wurden auch schon richtig als Unterschiede im sterischen Aufbau der Polymeren gedeutet (vgl.<sup>2</sup>), also in der gegenseitigen räumlichen Anordnung der Grundmonomereinheiten. Die kristallisierbaren Polyvinyläther sollten demnach eine regelmäßige D,L-Struktur aufweisen.

Auch die Ergebnisse von SCHILDKNECHT wurden aber mehr als Kuriosität denn als Fingerzeig für gelenkte Synthesen angesehen. Erst die Entdeckung von NATTA<sup>3,4</sup>, daß Ziegler-Katalysatoren<sup>5</sup> vom Typ Aluminiumalkyl-Titanchlorid hochkristallisierbare Polymere erzeugen können, rief auf diesem Gebiet eine ausgedehnte Aktivität in vielen Industrie- und Hochschullaboratorien hervor. In der Folgezeit

lernte man, daß auch andere Katalysatorsysteme ganz oder teilweise stereoreguläre Polymere aufbauen können. Die Einleitung stereospezifischer Polymerisationen kann nicht nur mit in heterogener Phase wirkenden, sondern auch mit molekular löslichen Katalysatoren<sup>6,7</sup>, und zwar nicht nur durch «ionische», sondern auch durch radikalische Initiation<sup>8-10</sup> erfolgen. Da fast alle Monomeren durch eine Vielzahl stereospezifisch wirkender Katalysatoren polymerisiert werden können, muß die eigentliche Frage daher lauten, warum in manchen Fällen keine stereospezifische Polymerisation beobachtet wird.

### 2 Aufbau stereoeinheitlicher Polymerisate

Zum Aufbau stereoeinheitlicher Polymerisate ist es stets notwendig, daß die Anlagerung eines Monomeren an eine wachsende Kette in 1,3-Stellung erfolgt, z. B. beim Acrylnitril



Im Prinzip sollten sich zwar auch stereoeinheitliche Polymere aufbauen lassen, wenn sich das neue Monomere ausschließlich in 1,2-Stellung anlagert. Nun ist jedoch bei Vinylverbindungen eine 1,2-Anlagerung gegen-

<sup>1</sup> C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2104.

<sup>2</sup> K. HAMANN, *Angew. Chem.* 63 (1951) 231.

<sup>3</sup> G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI und G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708.

<sup>4</sup> G. NATTA und P. CORRADINI, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 77; G. NATTA, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 213.

<sup>5</sup> K. ZIEGLER, *Kunststoffe* 45 (1955) 506; K. ZIEGLER und H. G. GELLERT, U.S. Pat. 2.699.457.

<sup>6</sup> D. S. BRESLOW und N. R. NEWBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072.

<sup>7</sup> F. PATAT und H. J. SINN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 496.

<sup>8</sup> T. G. FOX, W. E. GOODE, S. GRATCH, C. M. HUGGETT, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 173.

<sup>9</sup> T. G. FOX, B. GARRETT, W. E. GOODE, S. GRATCH, J. F. KINCAID, A. SPELL und D. STROUPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1768.

<sup>10</sup> B. D. COLEMAN, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 155.

über einer 1,3-Anlagerung aus sterischen Gründen und vermutlich auch wegen einer um etwa 1 bis 2 kcal/mol höheren Potentialschwelle benachteiligt. Eine reine oder zumindest überwiegende 1,2-Anlagerung wird daher nie erreicht werden können, wohl aber eine fast völlig einheitliche 1,3-Verknüpfung. Stereoeinheitliche Polymerisate sind daher nur bei Kopf-Schwanz-Anlagerungen zu erwarten.

Das neu anzulagernde Monomere kann zum vorher eingebauten in D,D- bzw. L,L- oder aber auch in D,L-Stellung eintreten, wie Abb. 1 zeigt. Beide Formen werden auch als isotaktisch (D,D oder L,L) und syndiotaktisch (D,L) voneinander unterschieden. Polymere mit unregelmäßigem sterischem Aufbau heißen *ataktisch*, solche, bei denen größere Blöcke aus sterisch gleichen Einheiten vorhanden sind, *Stereoblock-Polymere*<sup>11</sup>.

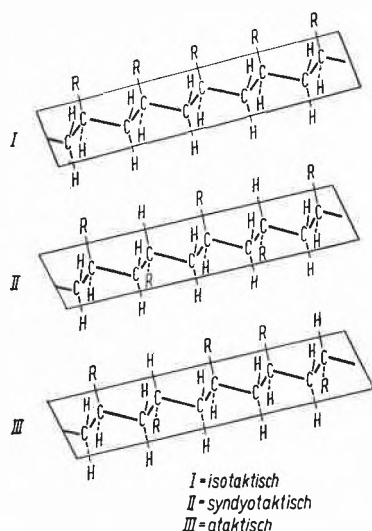


Abb. 1. Planare Darstellung der Ketten polymerer α-Olefine (nach NATTA), I = isotaktisch; II = syndiotaktisch; III = ataktisch

Polymere aus Monomeren des Äthylentyps mit zwei chemisch verschiedenen Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> (CHR<sub>1</sub> = CHR<sub>2</sub>) können in weiteren sterischen Formen

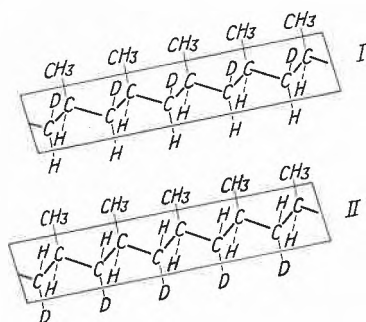
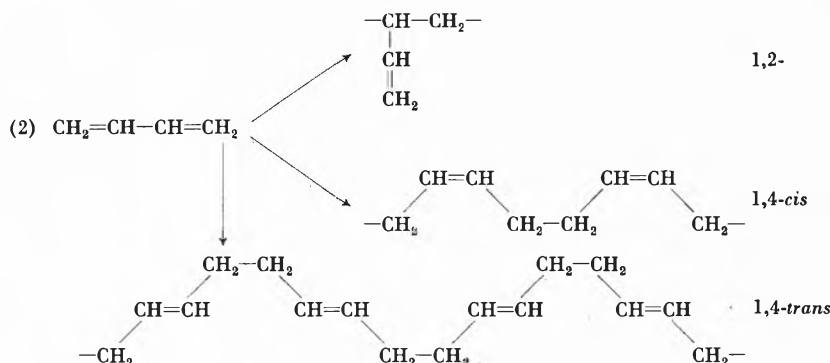


Abb. 2. Planare Darstellung di-isotaktischer Polypropylene (nach NATTA), I = threo-poly-L-deutero-propylen; II = erythro-poly-L-deutero-propylen

aufzutreten, die *di-isotaktischen* in einer *threo*- und in einer *erythro-Form*, wie z. B. Abb. 2 für Poly-l-deutero-propylen<sup>12</sup> zeigt.

Diene wie Butadien und Isopren können zu 1,2- und 1,4-Polymeren, letztere in *cis*- und *trans*-Formen polymerisiert werden; z. B. Butadien



Die physikalischen Eigenschaften stereoregulärer Polymerer sind häufig von denen nicht-stereoregulärer sehr verschieden, vor allem dann, wenn die Ausgangsmomeren einfach gebaut sind. Stereoreguläre Polymere des Propylens oder des Vinylchlorids nehmen z. B. im kristallinen Zustand eine Helixstruktur an. Abb. 3 zeigt solche Spiralketten für einige isotaktische Polymere. Die Zähligkeit der Helix wird dabei sehr durch die Natur der Substituenten beeinflusst (vgl.<sup>12</sup>).

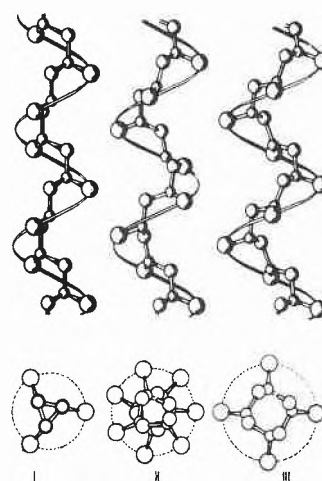


Abb. 3. Beispiele von Spiralketten isotaktischer Polymerer mit verschiedener Symmetrie (nach NATTA); ○ = CH; ○ = CH<sub>2</sub>; ○ = R

- I = -CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -CH=CH<sub>2</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
-O-CH<sub>3</sub>; -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- II = -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- III = -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

<sup>11</sup> G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI und G. MORAGLIO, *Chim. e Ind. (Milano)* 39 (1957) 275.

<sup>12</sup> G. NATTA, *Makromol. Chem.* 35 (1960) 94.

Die Helixbildung ist für die höhere Kristallinität stereoregulärer Polymere verantwortlich. Wegen der größeren Kristallinität weisen stereoreguläre Polymere gegenüber ataktischen höhere Schmelzpunkte und schlechtere Löslichkeiten auf. Lösungen von stereoregulären Polymeren sind bei Temperaturen unterhalb ihres thermodynamischen Schmelzpunktes oft metastabil.

Durch höhere als statistische Ordnungen können bei stereoregulären Polymeren Überstrukturen erzeugt werden. Der erstmalige Schmelzpunkt liegt dann höher als der thermodynamisch zu erwartende. Überstrukturen werden besonders beim Arbeiten mit heterogenen Kontakten erzeugt, was auf den Einfluß der Katalysatoroberfläche hinweist. So liegt z. B. der Grenzwert des thermodynamischen Schmelzpunktes für Polyäthylen unendlich hohen Molekulargewichtes und 100% Kristallinität bei 137°C. Mit löslichen Katalysatoren hergestellte Polyäthylene hoher Kristallinität weisen Schmelzpunkte zwischen 133 und 135°C auf. Gereifte Ziegler-Katalysatoren liefern dagegen Polyäthylene mit erstmaligen Schmelzpunkten bis zu 200°C. In der Schmelze brechen jedoch die Überstrukturen zeitabhängig zusammen. Nach längerem Tempern bzw. häufigem Aufschmelzen weisen solche Polymere daher den thermodynamischen Schmelzpunkt auf.

Stereoreguläre Polymere sind jedoch nicht unbedingt kristallin, da große Substituenten den Aufbau einer Helix und damit die Kristallinität verhindern können<sup>13,14</sup>, wie z. B. beim Poly-*p*-jodstyrol<sup>15</sup>. Die Kristallisation wird auch unterbunden, wenn die Zusammenlagerung der Helices zu einer höheren Ordnung nicht mit einer Dichtezunahme verbunden ist<sup>13,14</sup>.

### 3 Chemie und Mechanismus

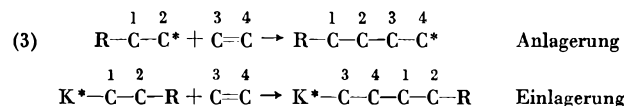
#### 3.1 Historische Entwicklung der Vorstellungen

Die ersten zu stereoregulären Polymeren führenden Katalysatoren waren Suspensionen des «Misch»-Katalysators Aluminiumalkyl-Titanhalogenid. Man glaubte daher zunächst, daß feste Katalysatoroberflächen für eine stereoreguläre Polymerisation unumgänglich seien. Das ankommende Monomermolekül sollte durch das elektrische Feld der Kristalloberfläche polarisiert, ausgerichtet und so in die günstigste Lage zur Addition an das wachsende Polymere gezwungen werden. Nach dieser Vorstellung konnten nur spezielle Katalysatorsysteme eine stereospezifische Polymerisation hervorrufen<sup>3</sup>.

Mit der Entdeckung neuer Katalysatoren wurde dieses Bild bald erweitert<sup>16</sup>. Stereospezifische Polymerisationen sollten demnach immer dann ablaufen können, wenn eine ausgedehnte makroskopische Oberfläche mit rich-

tenden Kräften vorhanden ist (z. B. beim Phillips-Verfahren mit den Trägern Aktivkohle, Silikat oder Aluminiumoxyd) oder die Oberflächen mehr mikroskopischer Natur sind, wie bei den sehr feinen Suspensionen der Ziegler- und Alfin-Katalysatoren, oder wenn die bereits bestehenden Polymermoleküle als Matrize für die anzulagernden Monomeren dienen können oder wenn große «Gegenionen» des Katalysators eine Vorordnung des neu ankommenden Monomeren erzwingen.

Etwas gleichzeitig kam die Vorstellung auf, daß die isotaktische Polymerisation so vor sich ginge, wie «ein Haar aus einer Wurzel wächst» (H. MARK) oder «ein Kunststoffgranulat aus einer Strangpresse herausgedrückt wird» (F. PATAT). Das Monomer sollte demnach nicht *an* einen wachsenden Keim (Radikal, Kation, Anion) angelagert, sondern *zwischen* Initiatorfragment und Polymerkette eingelagert werden. Auf die Möglichkeit, daß sich ungesättigte Systeme zwischen Metall und Kohlenstoff einer metallorganischen Bindung einschließen können, hat wohl zuerst EISTERT hingewiesen<sup>17</sup>. Dieser Typ einer Polyreaktion war bereits von den enzymatischen Reaktionen bekannt; seine Verwandtschaft mit der stereospezifischen Polymerisation wurde auch schon relativ früh bemerkt<sup>18</sup> und zu Analogiebetrachtungen herangezogen (vgl.<sup>19</sup>). Den Anlagerungstyp kann man als «Keimtyp» vom Einlagerungs- oder «Prägungstyp»<sup>18</sup> unterscheiden:



Die mögliche Verwandtschaft der stereospezifischen Polymerisation mit den enzymatischen Polyreaktionen ließ wiederum vermuten, daß auch lösliche Katalysatoren stereoreguläre Polymere erzeugen könnten<sup>7</sup>, was etwa gleichzeitig bei der Äthylenpolymerisation mit dem löslichen Katalysatorsystem Bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid/Diäthylaluminiumchlorid experimentell bestätigt werden konnte<sup>20</sup>. Nach den entwickelten Vorstellungen sollte z. B. die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen über einem Komplex zwischen Initiator und Monomer ganz bestimmter Bauart ablaufen<sup>7</sup> (vgl. weiter unten). Auch andere Autoren<sup>6,21-23</sup> nahmen ebenfalls an, daß die stereospezifische Polymerisation über Komplexe abläuft, doch war dazu nach NATTA<sup>8</sup> immer die Gegenwart einer festen Phase erforderlich. Erst später<sup>24</sup> korrigierte

<sup>17</sup> B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie*, Verlag Enke, Stuttgart 1938, S. 108.

<sup>18</sup> F. PATAT, *Mh. Chem.* 88 (1957) 560.

<sup>19</sup> W. M. SALTMAN, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 375.

<sup>20</sup> — *Chem. Eng. News* 36 (1958) 56.

<sup>21</sup> G. NATTA, U. GIANNINI, G. MAZZANTI und P. PINO, *Angew. Chem.* 69 (1957) 686.

<sup>22</sup> G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI und U. GIANNINI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2975.

<sup>23</sup> G. NATTA, P. CORRADINI und I. W. BESSI, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 755.

<sup>24</sup> G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI und S. CESSA, *Angew. Chem.* 71 (1959) 205.

<sup>13</sup> G. NATTA, F. DANUSSO und D. SIANESI, *Makromol. Chem.* 28 (1958) 253.

<sup>14</sup> D. SIANESI, G. NATTA und F. DANUSSO, *Angew. Chem.* 70 (1958) 60.

<sup>15</sup> D. BRAUN, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 578.

<sup>16</sup> F. EIRICH und H. F. MARK, *Kunststoffe - Plastics* 3 (1956) 136.

NATTA seine Meinung anhand von Versuchen mit Vinyläthern und äußerte, daß die Anwesenheit einer festen Oberfläche dann nicht erforderlich sei, wenn am Substrat außer einer Vinyl-doppelbindung noch eine zweite, konjugierte Doppelbindung oder aber ein frei verfügbares Elektronenpaar vorhanden ist.

### 3.2 Allgemeine Vorstellungen

Exakt stereoeinheitliche Polymerisate entstehen immer dann, wenn durch einen geeigneten chemischen Mechanismus jeder einzelne Wachstumsschritt kontrolliert wird. Im Grenzfall erhält man bei Vinylverbindungen rein isotaktische oder rein syndiotaktische Polymerisate. Schon kleine Änderungen des Polymerisationssystemes (Katalysator, Lösungsmittel, Temperatur, Zusätze) erzeugen aber gelegentlich sehr verschiedene Substanzen.

Wegen der ungeheuren Fülle der sich teilweise widersprechenden Beobachtungen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine zuverlässige Systematik der zu stereospezifisch aufgebauten Polymeren führenden Reaktionen aufzustellen. Man wird sich aber etwa folgende Vorstellung machen können:

Ein Monomer kann mit einem Katalysator entweder nach einem Einzentren- oder nach einem Mehrzentrenmechanismus reagieren, ganz gleich, welcher Art der eigentliche Chemismus ist. Bei einem Einzentrenmechanismus reagiert das an sich bifunktionelle Monomere monofunktionell. Während der Reaktion treten Elektronenpaare, ungepaarte Elektronen oder Elektronenpaarlücken am Initiator bzw. bei der wachsenden Kette auf. Zu diesem Typ zählen die anionische, die radikalische und die kationische Polymerisation.

Bei einer Mehrzentrenreaktion reagiert ein bifunktionelles Monomeres bifunktionell. Bei Vinylverbindungen werden so während des eigentlichen Wachstumsschrittes beide  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung beansprucht. Während der Polymerisation treten keine freien Ionen oder ungepaarte Elektronen auf. Polymerisationen vom Prägungstyp wären als Spezialfall einer Mehrzentrenreaktion aufzufassen. Ein anderer Spezialfall wäre die über Helices ablaufende stereospezifische Polymerisation<sup>25</sup>.

Aus sterischen Gründen sollte man annehmen, daß bei einer Polymerisation über einen Einzentrenmechanismus die Ausbildung syndiotaktischer Strukturen bevorzugt ist. Die Substituenten sitzen dann jeweils in D,L-Stellung. Eine syndiotaktische Struktur ist bevorzugt dann zu erwarten, wenn sich große und möglichst verschiedene polare Substituenten an einem Vinylmonomeren befinden.

Ob neben syndiotaktischen Verknüpfungen auch isotaktische auftreten, hängt von der Differenz der Aktivierungsenergien für beide Anlagerungsarten ab. Man kann daher die stereospezifische Polymerisation auch als Spezialfall einer Copolymerisation auffassen<sup>26</sup>. Sind  $k_s$

und  $k_i$  die Geschwindigkeitskonstanten für die syndiotaktische bzw. isotaktische Anlagerung, so folgt<sup>12</sup>

$$(4) \quad k_s/k_i = \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT),$$

wobei  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$  die Differenzen in den Aktivierungsentropien und -enthalpien für die beiden Arten der Anlagerung sind. Schon sehr geringe Enthalpie-Unterschiede können daher namentlich bei tiefen Temperaturen große Differenzen in den Geschwindigkeiten der beiden Anlagerungsmöglichkeiten hervorrufen. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wurden die Aktivierungsentropien für beide Verknüpfungsarten als gleich groß gefunden, während die isotaktische Anlagerung eine um  $0,775 \pm 0,075$  kcal/mol höhere Aktivierungsenthalpie aufwies<sup>27</sup>. Bei tiefen Temperaturen ist also bei Einzentrenreaktionen die Polymerisation zu syndiotaktischen Verbindungen bevorzugt. Die Temperaturschwelle, oberhalb deren nur ataktische Polymere gebildet werden, hängt von der Natur des Monomeren ab.

Bei Mehrzentrenmechanismen muß das Monomere während des Wachstumsschrittes an mindestens zwei Stellen gleichzeitig reagieren. Eine solche Reaktion kann aber nur dann eintreten, wenn das Monomere richtig auf den Katalysator «paßt». Da bei Mehrzentrenmechanismen das Monomere immer in einer ganz bestimmten Lage reagieren muß, sollte man bei Polymerisationen nach diesem Mechanismus erwarten, daß nur isotaktische Polymere entstehen. Für den Grad der Stereoregularität ist wieder die Differenz in den Aktivierungsenergien entscheidend. Bei Reaktionen nach einem Mehrzentrenmechanismus sollten ebenfalls bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße ataktische Polymerisate auftreten. Bei festen Katalysatoren wird sich die Struktur des Katalysators mit der Polymerisationstemperatur nur wenig ändern, bei löslichen Katalysatoren aber unter Umständen sehr stark. Ganz allgemein ist daher zu erwarten, daß der Grad der isotaktischen Verknüpfung bei löslichen Katalysatoren stärker von der Temperatur abhängt als bei festen. Bei heterogenen Kontakten ist ferner die sterische Reinheit der Polymeren um so geringer, je niedriger die Konzentration an Monomeren ist<sup>12</sup>, was auf einen Wechsel des wachsenden Moleküls vom einen zum anderen aktiven Zentrum durch Assoziations-Dissoziations-Phänomene zurückgeführt wurde<sup>28</sup>.

Nach diesen Vorstellungen ist also zu einer kontrollierten, isotaktischen Polymerisation erforderlich, daß das neu ankommende Monomere irgendwie so ausgerichtet wird, daß es sich dem Katalysator stets nur von einer bestimmten Seite bzw. in einer bestimmten Lage nähert<sup>29</sup> und/oder daß der Katalysator es dann so fixiert.

<sup>26</sup> C. SCHUERCH, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 533.

<sup>27</sup> F. A. BOVEY, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 59.

<sup>28</sup> G. NATTA und I. PASQUON, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 26 (1959) 617.

<sup>29</sup> L. C. ARENS, *J. Chem. Soc. (London)* 1955, 2801, 1957, 1189.

<sup>25</sup> G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 475.

U. U. sollte das Gegenion lediglich so groß zu sein brauchen, daß es die Monomeren nur in einer bestimmten Lage fixieren kann<sup>30</sup>.

Die Vorordnung eines ankommenden Monomeren kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Das Monomere kann z. B. in einer Harnstoffeinschlußverbindung vorgeordnet und dann zur Polymerisation gebracht werden<sup>31,32</sup>. Polare Gruppen als Substituenten werden sich gegenseitig abstoßen und daher das Monomere bei der Anlagerung in eine syndiotaktische Ordnung zwingen<sup>33</sup>. Im gleichen Sinne wirken stark voluminöse Substituenten<sup>34</sup>. Möglicherweise ist die zu syndiotaktischen Polymeren führende radikalische Polymerisation von Vinylchlorid unter Zugabe gleichmolarer Mengen Aldehyde bei 50°C<sup>35</sup> durch die richtende Wirkung der solvatisierten und damit sperrigeren Cl-Atome zu erklären.

In thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln neigen die Polymeren zur Assoziation. Schlechte Lösungsmittel liefern daher nach Experiment<sup>8-10</sup> und Theorie<sup>10, 36, 37</sup> stereoreguläre, gute Lösungsmittel dagegen ataktische Polymere. Styrol kann z. B. mit Triphenylmethylkalium im Fällungsmittel *n*-Hexan zu einem kristallisierbaren Polymeren, im guten Lösungsmittel Benzol dagegen zu einem ataktischen Polymeren umgesetzt werden<sup>38</sup>. Man nimmt dazu an, daß sich im schlechten Lösungsmittel aus relativ wenigen Monomeren zunächst ein stereoregulär aufgebautes, relativ unlösliches Oligomeres bildet. Das Oligomere fungiert dann gegenüber allen anderen anzulagernden Monomermolekülen als Matrice. Mischt man Methylmethacrylat mit Grignard-Verbindungen in homogener Lösung, so bekommt man syndiotaktische Polymere. Benutzt man aber eine Suspension des Katalysators, so erhält man bei gleicher Temperatur isotaktische Substanzen<sup>39</sup>. Auch dieser Effekt wird so erklärt, daß die Polymerisation an einem festen Kontakt über Helices abläuft, während diejenige in homogener Lösung über statistische Knäuel vor sich geht.

Neigt dagegen das Monomere zur Assoziation, so wird die Vorordnung schwieriger erfolgen können. So geben die zu isotaktischen Polymeren führenden Polymerisationen von Styrol und Methylmethacrylat jeweils um so mehr kristalline Anteile, je verdünnter die Monomerlösung ist<sup>40</sup>. Vermutlich wird durch die Anwesenheit des

Lösungsmittels die Eigenassoziation des Monomeren gestört. Auch über einen Einfluß des Druckes auf das Verhältnis isotaktische/syndiotaktische Verknüpfungen beim Polymethylmethacrylat wurde berichtet<sup>41</sup>.

Die Vorstellung, daß die Art der stereospezifischen Polymerisation primär vom Reaktionsmechanismus (Einzentren- oder Mehrzentrenmechanismus) abhängt und nicht von der chemischen Natur des Katalysators, gestattet also, eine Vielzahl von Beobachtungen zu deuten. Darüber hinaus liefert sie eine zwanglose Erklärung dafür, warum manchmal isotaktische Polymerisate neben ataktischen oder syndiotaktischen vorliegen oder Stereoblock-Polymere erhalten werden. Berechnungen<sup>42</sup> der nichtbindenden Kräfte mit der Aussage, daß kationische und radikalische Polymerisationen zu syndiotaktischen, anionische zu isotaktischen führen sollen, dürften dagegen wohl kaum mit vielen Beobachtungen in Einklang gebracht werden können.

### 3.3 Konstitution des Monomeren und stereospezifische Polymerisation

Während sich in großen Zügen die Rolle des Milieus (Lösungsmittel, Temperatur, Zusätze, heterogene oder homogene Phasen) abzuzeichnen beginnt, weiß man trotz eines viel größeren Versuchsmaterials viel weniger über den Chemismus selbst, d. h. über die Abhängigkeit der Bereitschaft zur stereospezifischen Polymerisation von der Konstitution der Monomeren und vom Aufbau der Katalysatoren.

Allgemeine Regeln über das Verhalten beliebiger Monomere gegenüber beliebigen Katalysatoren lassen sich bis jetzt kaum aufstellen. Bei der Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren kann man jedoch feststellen, daß unpolare Monomere ein stärkeres Komplexbildungsvermögen des Katalysators benötigen als polare. In heterogener Phase werden zu stereoregulären Polymeren mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert:  $\alpha$ -Olefine wie Propylen und Butylen, Styrol und seine Abkömmlinge sowie Diene zu 1,4-Polymerisaten. In homogener Phase bekommt man dagegen stereoreguläre Polymere des Vinylchlorids, der Vinylester, der Vinyläther, der Acrylate und Methacrylate sowie der Diene (zu 1,2-Polymerisaten). Alkylaluminiumhalogenide lösen jedoch nur dann die Polymerisation von Butadien, Dimethylbutadien, Isopren, Styrol oder Vinyläthern aus, wenn protonaktive Stoffe wie Wasser oder HCl in geringer Konzentration vorhanden sind<sup>43</sup>. Auch die polaren Monomeren ergeben mit Ziegler-Natta-Katalysatoren nur dann stereoreguläre Polymere, wenn gleichzeitig noch an-

<sup>30</sup> A. V. TOBOLSKY, *Amer. Scientist* 45 (1957) 34.

<sup>31</sup> H. CLASEN, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 60 (1956) 982.

<sup>32</sup> J. F. BROWN und D. M. WHITE, *Chem. Eng. News* 36 (1958) 47, No. 17. D. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5678.

<sup>33</sup> J. W. FORDHAM, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 321. J. W. FORDHAM, G. H. MCCAIN und L. E. ALEXANDER, *J. Polymer Sci.* 39 (1959) 335.

<sup>34</sup> G. GREBER und G. EGLE, *Makromol. Chem.* 40 (1960) 1.

<sup>35</sup> P. H. BURLEIGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 749.

<sup>36</sup> M. SZWARC, *Chem. & Ind.* 1958, 1589.

<sup>37</sup> G. E. HAM, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 569.

<sup>38</sup> J. L. R. WILLIAMS, T. M. LAAKSO und W. J. DULMAGE, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 638.

<sup>39</sup> R. G. J. WILLIAMS, B. MILLS, P. A. SMALL, A. TURNER-JONES und D. G. M. WOOD, *Chem. & Ind.* 1958, 1523.

<sup>40</sup> S. OKAMURA und T. HIGASHIMURA, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 539.

<sup>41</sup> V. P. ZUBOV, V. A. KABONOVA, V. A. KARGIN und A. A. SCEPENIN, *Vysikomol. Soed.* 2 (1960) 1722.

<sup>42</sup> L. L. FERSTANDIG und F. C. GOODRICH, *J. Polymer Sci.* 43 (1960) 373.

<sup>43</sup> H. J. SINN, H. WINTER und W. V. TIRPITZ, Vortrag auf dem Erweiterten Makromolekularen Kolloquium, Freiburg im Breisgau, März 1961; Herrn Dr. SINN sei auch an dieser Stelle für die Überlassung eines Manuskriptes seines Vortrages in der BASF, Ludwigshafen am Rhein (26. Oktober 1960), gedankt.

dere die Komplexbildung fördernde Stoffe (Aether, Ester, Amine, Amide) zugegen sind.

Bei der Polymerisation von Isopren mit Lithiumbutyl entstehen je nach Polarität des Lösungsmittels Polymere verschiedener Stereoregularität<sup>44</sup>. Der stereochemische Aufbau von Lithiumbutyl-katalysierten Polymethylmethacrylaten zeigt dagegen keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Äther oder Toluol)<sup>45</sup>. Die Feststellung<sup>46</sup>, daß polare Vinylmonomere um so höher stereoreguläre Polymere geben, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, läßt sich demnach nicht verallgemeinern. Unter Elektronenübertragung wirkende Initiatoren (Natriumnaphthalin, Lithiumstilben, Lithium) sollen bei polaren Vinylmonomeren Produkte niedrigerer Taktizität als Metallalkyle geben<sup>46</sup>.

### 3.4 Einfluß der Konstitution des Katalysators

Die Konstitution der Polymerisationsprodukte kann außerordentlich stark von der Konstitution der Initiatoren abhängen, wie es z. B. bei der Polymerisation von Butadien mit Alfin-Katalysatoren bekannt ist<sup>28</sup>. Das System Natriumisopropylat-Allylnatrium ruft beim Butadien einen Umsatz von 12%/Minute hervor; das ent-

stehende Produkt ist zu 95% in Pentan löslich. Das System sek. Natriumamylat/Allylnatrium gibt dagegen nur einen Umsatz von 11%/Stunde, wobei aber 93% des Polymerisates in Pentan unlöslich sind.

Einige Daten über den sterischen Aufbau von Polybutadienen und Polyisoprenen, die mit verschiedenen Initiatoren hergestellt wurden, sind in *Tabelle 1* aufgeführt. Man entnimmt ihr, daß eine außerordentliche Vielfalt von Polymerisaten wechselnden stereospezifischen Aufbaus erhalten werden können. Typische anionische Initiatoren wie Natriumalkyle erzeugen einen hohen Prozentgehalt an 1,2-Polybutadien und 1,2- und 3,4-Polyisopren. Lithiumalkyle und Lithiumdispersionen, die sicher nicht anionisch polymerisieren, geben bei der Polymerisation in Substanz überwiegend 1,4-Polyisopren. Gibt man jedoch Tetrahydrofuran als Lösungsmittel dazu, so erhält man wie bei der typisch anionischen Polymerisation 1,2- und 3,4-Polyisopren. Da Tetrahydrofuran ein die Ionisation begünstigendes Lösungsmittel ist, kann dieser Effekt leicht erklärt werden. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß Katalysatoren, die einen hohen Anteil an 1,4-Polymeren liefern, gleichzeitig nur wenig isotaktische Strukturen erzeugen<sup>47</sup>.

Tabelle 1: Polymerisation von Butadien und Isopren mit verschiedenen Katalysatoren

Polymerisationsbedingungen		Temp. °C	Butadien			Isopren				Autor
Initiator	Lösungsmittel		1,4 <i>trans</i>	1,4 <i>cis</i>	1,2	1,4 <i>trans</i>	1,4 <i>cis</i>	1,2	3,4	
BF <sub>3</sub>	Pentan	30	hoch	0	gering	90	0	4	6	48
AlCl <sub>3</sub>	Äthylbromid	-78	21,5	-	7,1	93	0	3	4	48
AlR <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub>	Heptan	25	96-99	0-1	1-3	99	-	-	-	49
AlR <sub>3</sub> + VCl <sub>3</sub>	Heptan	60	87	1	12	-	-	-	-	49
AlR <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub>	Kohlenwasserstoffe	50	49	49	2	0	96	4	0	50
NaR bzw. Na	?	50	25,6	14,3	60,1	38,4	0	6,6	5,5	52,48 a
Na	-	5	17,3	6,7	76	52	0	5	43	52
Na	-	30	22,1	11,4	66,5	-	-	-	-	52
Li	-	30-60	-	-	-	96	0	0	4	53
LiR	Heptan	42	-	-	-	92	0	0	8	53
LiR	Benzol	0-40	-	-	-	90	-	-	8	44
LiR bzw. Li	Tetrahydrofuran	0-60	-	-	-	0	0	30	70	53
NaR + NaOR + NaCl	-	30	68,3	16,8	15,9	73	1	5	21	54
NaR + LiAlH <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> (+ R <sub>2</sub> O)	?	?	4-45	15-35	25-80	-	-	-	-	51
LiAlH <sub>4</sub> + TiJ <sub>4</sub>	?	?	86,5	9	4,5	85-90	?	?	?	51
Radikalisch (Redox)	Emulsion	-20	76	7,6	16,4	90,2	0,0	5,3	4,5	52
Radikalisch (Redox)	„	5	67,3	14,4	18,3	-	-	-	-	52
Radikalisch (Redox)	„	10	-	-	-	77,3	11,9	5,6	5,2	52
Radikalisch (Persulfat)	„	50	-	-	-	71,9	17,6	5,2	5,3	52

Schon aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Mikrostruktur der Polymerisate stark von der Elektronegativität der Metalle abhängt, wenn Alkaliälyle oder Alkali-metalldispersionen als Initiatoren verwendet werden.

Tabelle 2: Mikrostruktur von Polydienen, die mit Alkali-metallen polymerisiert wurden<sup>55</sup>

Initiator	1,4 <i>cis</i>	1,4 <i>trans</i>	1,2	+ 3,4
<i>Polyisopren</i>				
Lithium	94	0	0	6
Natrium	0	43	6	51
Kalium	0	52	8	40
Rubidium	5	47	8	39
Caesium	4	51	8	37
<i>Polybutadien</i>				
Lithium	35	52	13	—
Natrium	10	25	65	—
Kalium	15	40	45	—
Rubidium	7	31	62	—
Caesium	6	35	59	—

Tabelle 2 zeigt diese Abhängigkeit für die Polymerisation von Isopren und Butadien mit Alkalimetallen. Die Sonderstellung des Lithiums tritt bei der Polymerisation von Isopren deutlich hervor. Mit Lithium bekommt man 94% *cis*-1,4-Strukturen, keine *trans*-1,4-Anteile und etwa 6% an 3,4-Strukturen. Alle anderen Alkalimetalle liefern einen etwa konstanten *trans*-1,4-Anteil von rund 50% und fast keine *cis*-1,4-Strukturen. Der Anteil an 3,4-Strukturen nimmt mit steigender Elektronegativität leicht ab, während gleichzeitig ein kleiner Anteil an *cis*-1,4-Strukturen auftritt. Beim Butadien sieht dagegen das Bild anders aus. Zwar liefert auch hier das Lithium den höchsten Anteil an *cis*-1,4-Strukturen, gleichzeitig sind jedoch schon wesentliche Anteile von 1,2-Strukturen vorhanden. Der *trans*-1,4-Anteil beträgt bei der mit Lithium ausgelösten Polymerisation von Butadien über 50%, während er beim Isopren gleich null ist.

<sup>44</sup> H.J. SINN, C. LUNDBORG und K. KIRCHNER, *Angew. Chem.* 70 (1958) 744.

<sup>45</sup> A. KAWASAKI, J. FURNKAWA, T. TSURUTA, S. INONE und K. ITO, *Makromol. Chem.* 36 (1960) 260.

<sup>46</sup> K. BUTLER, P. R. THOMAS und G. J. TYLER, *J. Polymer Sci.* 48 (1960) 357.

<sup>47</sup> A. A. MORTON und L. D. TAYLOR, *J. Polymer Sci.* 38 (1955) 7.

<sup>48</sup> W. S. RICHARDSON, *J. Polymer Sci.* 13 (1954) 325.

<sup>48a</sup> W. S. RICHARDSON und A. SACHER, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 353.

<sup>49</sup> G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI und D. MACERO, *Chim. e Ind. (Milano)* 40 (1958) 362.

<sup>50</sup> *Goodrich-Gulf Chemicals, Inc.*, Belg. Pat. 543 292.

<sup>51</sup> *Phillips Petroleum Company, Inc.*, Belg. Pat. 551 851.

<sup>52</sup> P. SCHNEIDER, I. DANE, R. ECKER, W. HUHNEN, K. OETTNER, S. REISSINGER, G. SINN und F. v. SPULAK, in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Band 9 (1957) S. 324.

<sup>53</sup> H. HSIEH, D. J. KELLEY und A. V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.* 26 (1957) 240.

<sup>54</sup> W. S. RICHARDSON und A. SACHER, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 353.

<sup>55</sup> C. F. FOSTER und J. L. BINDER, Lithium and Other Alkali Metall Polymerization Catalysts, in «Handling and Uses of Alkali Metals», *Adv. in Chem.* 19 (1957) 26.

Tabelle 3: Mikrostruktur von Polyisopren in Abhängigkeit von der Initiator-Zusammensetzung<sup>56</sup>

TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> Mol/Mol	Ausbeute	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	3,4
5	5	42	52,5	3,8
2,5	60	50,5	44,0	4,2
1,25	58	89,6	6,1	4,2
1,0	95	95,2	0,7	4,0
0,83	100	96,1	0,0	3,5
0,71	68	96,3	0,0	3,7
0,62 <sub>5</sub>	41	95,8	0,0	4,2
0,55 <sub>5</sub>	10	95,8	0,0	4,2

Bei zusammengesetzten Initiatoren beobachtet man eine deutliche Variation der Mikrostruktur mit dem Molverhältnis der Anteile des Initiators, wie Tabelle 3 für die Polymerisation von Isopren mit dem Initiator-system Titan-tetrachlorid-Aluminiumälyl zeigt. Die Ausbeute nimmt mit fallendem Molverhältnis TiCl<sub>4</sub>/Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zunächst zu, läuft durch ein Maximum von 100% bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 und nimmt dann wieder stark ab. Der Anteil an *cis*-1,4-Struktur nimmt langsam zu und wird bei einem Molverhältnis 1:1 oder geringer dann konstant. Gleichzeitig sinkt der Anteil an *trans*-1,4-Strukturen von 50% bei einem Molverhältnis 5 bis auf 0% bei einem Molverhältnis 1. Der Anteil an 3,4-Strukturen ist dagegen unabhängig vom Molverhältnis immer konstant und beträgt etwa 4%. Die einfachste Erklärung ist, daß sich aus beiden Komponenten eine Verbindung bildet, die beide Teile im gleichen Verhältnis enthält und die erst den eigentlichen Initiator darstellt.

Die stereoregulierende Wirkung geht nicht mit der Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation parallel. Die durch Aluminiumälyl/Titanhalogenid katalysierte Polymerisation von Propylen bei 60°C weist z. B. die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis Al/Ti = 2,0 auf, während die beste stereoregulierende Wirkung bei 1,0 und 3,0 gefunden wurde<sup>57</sup>. Ähnliche Verhältnisse liegen für das gleiche Katalysatorsystem beim Butadien vor<sup>58</sup>.

#### 4 Spezielle Mechanismen

Über den eigentlichen Reaktionsablauf stereospezifischer Polymerisationen ist trotz einiger Experimente und vieler Spekulationen nur wenig bekannt. Die Hauptursache dafür liegt in den großen experimentellen Schwierigkeiten, da Spuren von Verunreinigungen in der Größenordnung von p.p.m., die im Monomeren,

<sup>56</sup> H. E. ADAMS, R. S. STEARNS, W. A. SMITH und J. L. BINDER, *Abstr. Papers, 132nd Meeting ACS, New York, Sept. 1957*, p. 10 u; *Chem. Eng. News* 35 (1957) 81; *Rubber World* 136 (1957) 706; *Ind. Eng. Chem.* 50 (1958) 1507.

<sup>57</sup> G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI und P. LONGI, *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 549.

<sup>58</sup> N. G. GAYLORD, T. K. KWEI und H. F. MARK, *J. Polymer Sci.* 42 (1960) 417.

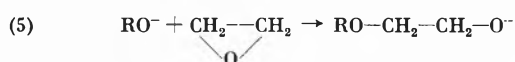
Katalysator, Lösungsmittel oder der Gefäßwand vorhanden sind, schon ganz andere Polymerisate erzeugen können. Wie immer in der makromolekularen Chemie setzen Nebenreaktionen nicht wie in der niedermolekularen organischen Chemie einfach nur die Ausbeute herab, sondern bewirken eine völlig andere Konstitution des Polymeren.

Als Beispiele für die Ergebnisse und Probleme der mechanistischen Untersuchungen seien die Polymerisation von Äthylenoxyd, die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren und die Polymerisation von Isopren mit Lithium bzw. Lithiumalkylen herausgegriffen.

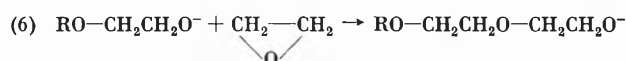
#### 4.1 Polymerisation von Äthylenoxyd

Obwohl die Polymerisation von Äthylenoxyd nicht zu stereoregulären Polymeren führen kann, sei sie doch im Rahmen dieses Artikels besprochen, da ihr Reaktionsablauf als Modell für die Polymerisation anderer Epoxyde dienen kann.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an organische Verbindungen mit aktivem Wasserstoff (Säuren, Phenole, Alkohole) wird durch Basen katalysiert, im einfachsten Falle durch die Alkaliverbindungen dieser Stoffe selbst (Salze, Phenolate, Alkoholate). Als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Anlagerung von Äthylenoxyd an das Anion unter Aufspaltung des Ringes angesehen<sup>59</sup>:



Das so entstehende neue Anion  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  sollte nun seinerseits ein neues Äthylenoxydmolekül anlagern



oder andererseits mit anderen Hydroxylgruppen das Proton austauschen können



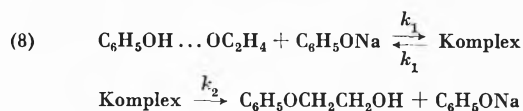
Da aber die Konzentration an Hydroxylgruppen immer sehr viel höher als die der Anionen ist, wird ein Protonenaustausch viel wahrscheinlicher als die Anlagerung eines anderen Äthylenoxydmoleküls sein. Nach diesem Reaktionsschema liegt also eine Basen- oder Anionenkondensation vor, die durch Austauschreaktionen auf jeder Stufe, also durch Gleichgewichte, gekennzeichnet ist. Trotz des Auftretens von Anionen handelt es sich demnach nicht um eine anionische Polymerisation.

Genauere Untersuchungen ergaben, daß dieser Reaktionsverlauf nicht zutreffen kann<sup>60</sup>. Weder Phenol noch

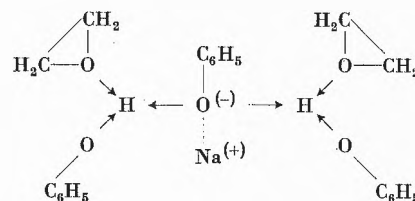
<sup>59</sup> D. R. BOYD und J. MARLE, *J. Chem. Soc. (London)* 105 (1914) 2117.

<sup>60</sup> F. PATAT und B. WOJTECH, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 1.

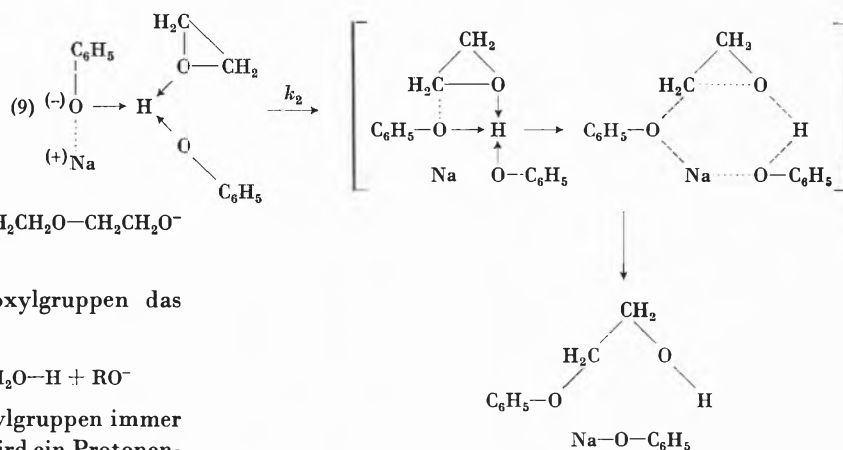
Natriumphenolat reagieren allein mit Äthylenoxyd. Die molare Abnahme von Phenol und Äthylenoxyd mit der Zeit ist fast gleich. Die Abnahme des Phenols ist bis zum Molverhältnis Äthylenoxyd/Phenol 1 : 1 praktisch unabhängig von der Äthylenoxydkonzentration; die hängt aber sowohl von der Natriumphenolatkonzentration als auch von der Konzentration an Phenol selbst ab. Die Reaktion muß demnach über einen Komplex ablaufen, der alle drei Komponenten vereinigt. Äthylenoxyd tritt dabei in Form seines Ätherates in den Komplex ein, wie durch gesonderte Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Der Reaktionsverlauf ist dann



Die Konstitution des stabilen Komplexes konnte durch Löslichkeitsuntersuchungen, Dichtemessungen, Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten, Dampfdruckbestimmungen und Infrarotspektren wahrscheinlich gemacht werden. Unter Annahme einer Zweierkoordination wäre er als



zu formulieren. Für den eigentlichen Reaktionsablauf wurde folgendes Detailbild vorgeschlagen:



Der Mechanismus der Polymerisation von Propylenoxyd ist noch ungeklärt. L-Propylenoxyd gibt mit KOH und  $\text{FeCl}_3$  kristalline Polymere, D,L-Propylenoxyd nur mit  $\text{FeCl}_3$ , nicht aber mit KOH<sup>61</sup>. Bei der Polymerisation von Propylenoxyd mit Trimethylaluminium und Spuren Wasser wurde angenommen, daß die Reaktion über einen katalytisch wirkenden Brückenkomplex abläuft<sup>62</sup>.

<sup>61</sup> C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787, 690.

<sup>62</sup> R. O. COLCLOUGH, G. GEE und A. H. JACGER, *J. Polymer Sci.* 48 (1961) 273.

#### 4.2 Polymerisation der $\alpha$ -Olefine mit Ziegler-Natta-Katalysatoren

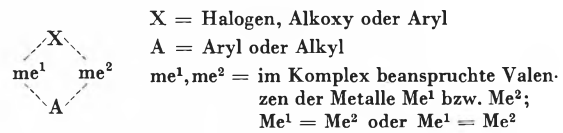
Zum Aufbau eines guten Ziegler-Natta-Katalysators müssen zwei verschiedene Typen von Verbindungen zugegen sein: einmal Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen VI und VIII, zum anderen Verbindungen wie Metallhydride oder Metallalkyle. Die überwiegende Anzahl der Forscher auf diesem Gebiet nimmt an, daß sich aus diesen beiden Verbindungsklassen Komplexe bilden, wobei jedoch die Ansichten über Zusammensetzung, Aufbau, Wertigkeit des Übergangsmetalle und Wirkungsweise zum Teil stark divergieren. Diese Komplexe sollen wiederum eine stereoregulierte Polymerisation auslösen, wobei der eigentliche Wachstumsschritt nach der einen Auffassung kationisch<sup>63</sup>, nach einer anderen anionisch<sup>64</sup> oder nach einer dritten nach einem speziellen Komplexmechanismus<sup>7</sup> erfolgen soll. Im folgenden sei nur auf das schon klassische System Titanhalogenid-Aluminiumalkyl eingegangen.

Ein Teil der Autoren nimmt an, daß bei diesen heterogen wirkenden Katalysatoren nur das zwei- oder dreiwertige Titan wirksam ist<sup>65-67</sup>, das aus dem vierwertigen durch Reduktion entsteht. Ein anderer glaubt dagegen, daß auch vierwertiges Titan zusammen mit Aluminiumalkylen wirksam sei<sup>6,22</sup>. Beim Propylen sollen Katalysator Komplexe mit  $TiCl_4$  Polymere mit weniger isotaktischen Anteilen liefern als solche mit  $TiCl_3$ <sup>68</sup>.

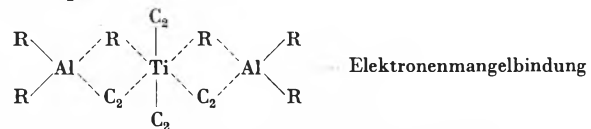
Katalysatoren auf Basis Titanhalogenid-Aluminiumalkyl sind nur wirksam, wenn das Verhältnis  $Al/Ti > 1$  ist. Das wurde so gedeutet, daß ein Überschuß von Aluminiumalkyl gemeinsam mit dem Monomeren an den aktiven Zentren adsorbiert wird<sup>69</sup>. Vielleicht liegen jedoch auch Gleichgewichte zwischen Komplexen verschiedener Zusammensetzung vor, von denen nur ein bestimmter aktiv ist.

Als Konstitution der wirksamen Komplexe wurden von PATAT und SINN<sup>7</sup> solche ganz bestimmter Bauart

vorgeschlagen. Wirksam sollen demnach nur solche sein, die Elektronenmangelbindungen aufweisen, wie z. B.



Ein Komplex von Dicyclopentadienyl-titanchlorid und Aluminiumtrimethyl konnte isoliert werden<sup>70</sup>. Nach kinetischen Messungen<sup>71</sup> der Reaktion zwischen Titan-tetrachlorid und Aluminiumtriäthyl bei molaren Ausgangsverhältnissen  $Ti : Al = 2 : 1$  und  $3 : 1$  soll ein Komplex



wahrscheinlicher sein als der obengenannte 1 : 1-Komplex.

Die eigentliche Polymerisation (genauer: die Öffnung der  $me$ -C-Bindung bei Annäherung eines neuen Monomeren) soll nach vielen Autoren am Titanatom erfolgen. Für die Richtigkeit dieser Vorstellungen sprechen Untersuchungen über die Copolymerisation von Äthylen und Propylen<sup>72</sup>. Copolymerisiert man Äthylen und Propylen

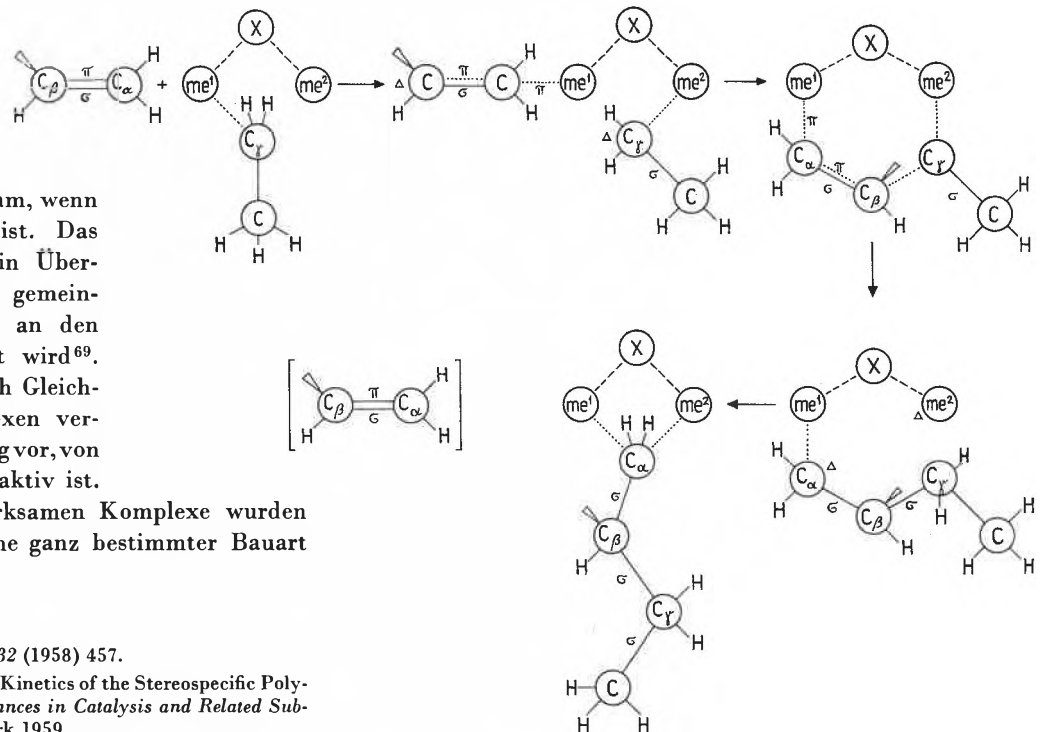


Abb. 4. Mechanismus der Äthylen-Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren (nach PATAT und SINN)

<sup>63</sup> H. UELZMANN, *J. Polymer Sci.* 32 (1958) 457.

<sup>64</sup> G. NATTA und L. PASQUON, The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins, in *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Academic Press, New York 1959.

<sup>65</sup> H. N. FRIEDLANDER und K. OITA, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 1885.

<sup>66</sup> D. B. LUDLUM, A. W. ANDERSON und C. E. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1380.

<sup>67</sup> W. L. CARRICK, A. G. CHASAR und J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5319.

<sup>68</sup> A. V. TOPCIEV, B. A. KRÄNZEL und L. G. SIDOROVA, *Kunststoffe (Moskau)* 2 (1961) 3.

<sup>69</sup> N. G. GAYLORD und H. F. MARK, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 448.

<sup>70</sup> G. NATTA und G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8 (1960) 86.

<sup>71</sup> E. J. BADIN, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1791.

<sup>72</sup> W. L. CARRICK, F. J. CAROL, G. L. KARAPINKA und J. J. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1502.

mit einem Katalysator aus Al (iso-bu)<sub>3</sub> und verschiedenen Übergangsmetallen, so steigt der Propylengehalt in Richtung



an. Polymerisiert man dagegen mit einem Katalysator aus VCl<sub>4</sub> und wechselnden Metallalkylen

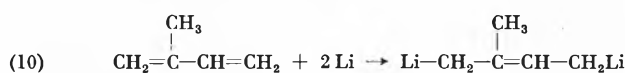


so bleibt der Propylen-Äthylen-Anteil im Copolymerisat unverändert.

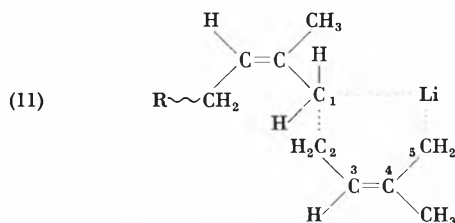
Abb. 4 zeigt einen Reaktionsablauf, der hypothetisch vorgeschlagen worden ist<sup>7</sup> (für weitere Mechanismen siehe auch<sup>63, 73</sup>).

### 4.3 Polymerisation von Isopren mit Lithium oder Lithiumalkyl

Bei der Polymerisation von Isopren mit Lithiummetall lagert sich dieses zunächst an die Doppelbindung an



Das in den entstehenden lithiumorganischen Stoffen vorhandene Lithiumatom kann mit einem neuen Monomeren einen Komplex bilden<sup>74</sup>.



Dadurch wird die Aktivierungsenergie zur Einlagerung des neuen Monomeren herabgesetzt und die *cis*-Form bevorzugt ausgebildet. Nähert sich nämlich das C<sub>2</sub>-Atom des neuen Monomeren dem C<sub>1</sub> der nach Gl. (10) gebildeten lithiumorganischen Verbindung, dann wird die C<sub>1</sub>-Li-Bindung gedehnt. Das π-Elektronenpaar der zweiten Doppelbindung bewirkt eine Anziehung zum positiv geladenen Li-Atom. Damit wird die Elektronenresonanz zwischen Li und C<sub>5</sub> größer als zwischen Li und C<sub>1</sub>. Bei weiterer Annäherung von C<sub>2</sub> an C<sub>1</sub> wird die Li-C<sub>1</sub>-Bindung immer schwächer, bis sie gelegentlich einmal geöffnet wird und sich dann eine homöopolare Bindung zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> und eine neue semipolare Bindung zwischen Li und C<sub>5</sub> ausgebildet hat.

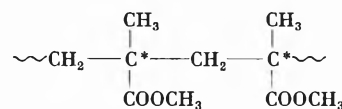
Die Stereospezifität ist weder mit der Kristallstruktur des Lithiums noch mit der heterogenen Reaktionsmischung verbunden<sup>75</sup>.

Bei der Polymerisation des Isoprens mit Lithiumbutyl scheinen sich zunächst ebenfalls lithiumorganische Ver-

bindungen zu bilden, wobei aber in nichtpolaren Lösungsmitteln nur die nichtassoziierten Butyllithium-Moleküle wirksam sein sollen<sup>75</sup> (vgl. aber<sup>44</sup>). Die Polymerisation geht entgegen älteren Ansichten<sup>76</sup> in homogener Phase vor sich<sup>44, 75, 77</sup>. Die kinetischen Befunde sind unklar: Auf der einen Seite werden echte Induktionsperioden von zum Teil beträchtlicher Dauer berichtet<sup>78</sup>, auf der anderen die Abwesenheit von Induktionsperioden<sup>75, 76</sup>. Einer gefundenen Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Initiatorkonzentration<sup>78</sup> steht eine am gleichen System erhaltene Unabhängigkeit<sup>76, 79</sup> gegenüber.

## 5 Optisch aktive Polymere

Zum Auftreten optischer Aktivität ist bekanntlich erforderlich, daß asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden und sämtliche Symmetrie-Elemente abwesend sind, auch Spiegelbildsymmetrien. Die aus 1,1-substituierten Monomeren aufgebauten Vinylpolymeren, wie z. B. das Polymethylmethacrylat



sind daher trotz asymmetrischer Kohlenstoffatome nicht optisch aktiv. Zwar sind die einzelnen Kettenglieder rechts und links des betrachteten asymmetrischen C-Atomes verschieden lang und erfüllen somit die Forderung nach unterschiedlichen Substituenten; im Mittel über alle Kettenglieder betrachtet, hebt sich jedoch ihr Einfluß auf. Zur optischen Aktivität solcher Vinylpolymeren können daher nur entsprechende Endgruppen beitragen. Ihr Einfluß ist aber bei genügend großer Kettenlänge verschwindend gering.

Optisch aktive Vinylpolymere können natürlich hergestellt werden, wenn man von Monomeren mit optisch aktiven Substituenten ausgeht, z. B. vom (+)sec-butyl-*p*-vinylbenzoat<sup>80</sup>. Diese additive optische Aktivität verschwindet jedoch beim Abspalten der optisch aktiven Substituenten<sup>80, 81</sup>.

Polymerisiert man optisch aktive α-Olefine, so weisen die entstehenden Polymeren oft eine höhere optische Aktivität auf, als man nach den Werten für das Monomere erwarten würde<sup>82, 83</sup>. Diese zusätzliche optische Aktivität rührt wahrscheinlich von einer Helix-Bildung der Hauptkette her, der durch den asymmetrischen Substituenten eine bevorzugte «schiefe» Drehrichtung

<sup>73</sup> C. M. FONTANA und R. J. OSBORNE, *J. Polymer Sci.* 47 (1960) 522.

<sup>74</sup> R. S. STEARNS und L. E. FORMAN, *J. Polymer Sci.* 44/46 (1960) 519.

<sup>75</sup> J. MINOUX, B. FRANÇOIS und CH. SADRON, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 519.

<sup>76</sup> K. F. DRISCOLL und A. V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.* 35 (1959) 229.

<sup>77</sup> F. PATAT, *Kunststoffe - Plastics* 5 (1958) 5.

<sup>78</sup> C. LUNDBORG und H. J. SINN, *Makromol. Chem.* 41 (1960) 242.

<sup>79</sup> A. A. KOROTKOV, N. N. CHESUOKOVA und D. V. TRUCHMANOVA, *Vysokomol. Soed.* 1 (1959) 46.

<sup>80</sup> C. S. MARVEL und C. G. OVERBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 2106.

<sup>81</sup> C. G. OVERBERGER und L. C. PALMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 666.

<sup>82</sup> P. PINO und L. LARDICCI, *Chim. e Ind.* 42 (1960) 711.

<sup>83</sup> W. J. BAILEY und E. T. YATES, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1800.

aufgezwungen wird. Bei einer solchen Schraube unterscheidet sich jedes Kettenglied vom nächsten, erst nach einem Umgang hat man wieder gleiche Symmetrieverhältnisse. In Lösung können sich solche Helices nur dann ausbilden, wenn die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gliedern der Polymerkette genügend groß gegenüber den intermolekularen Wechselwirkungen Polymer-Lösungsmittel und Polymer-Polymer sind. Sind die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu stark, so geht die Helix in ein statistisches Knäuel über. Löst man also Polymere, die in festem Zustand als Helix vorliegen, in solchen Lösungsmitteln auf, so beobachtet man einen zeitabhängigen Rückgang der optischen Aktivität. Bei Wahl geeigneter Lösungsmittelgemische kann man einen Teil der Helices in Knäuel umwandeln. Dieser Übergang Helix-Knäuel läßt sich gut durch Bestimmung der optischen Drehung verfolgen, wie Abb. 5 für ein Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat vom Molekulargewicht 350 000 in Gemischen von Chloroform (Helix) und Dichloressigsäure (statistisches Knäuel) zeigt<sup>84</sup>. Interessanterweise unterscheidet sich Polystyrol, das mit den optisch aktiven und stereospezifisch wirkenden Katalysatoren 2-Methylbutylnatrium und Tris-2-methylbutylaluminium/Titantrichlorid polymerisiert wurde, nicht von dem mit den entsprechenden racemischen Katalysatoren hergestellten<sup>85</sup>, obwohl man eine Helix-Bildung erwarten sollte.

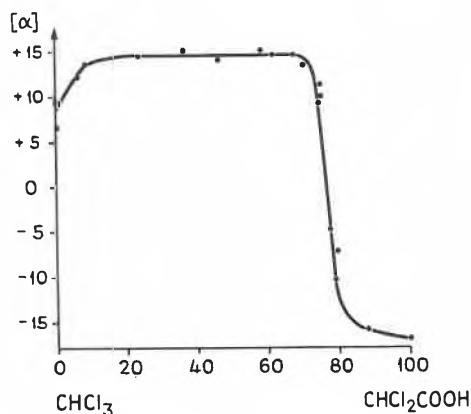
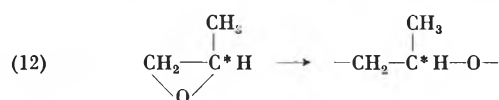


Abb. 5. Änderung der optischen Drehung von Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung (nach YANG und DOTY)

Durch geeignete Auswahl von Monomeren kann man jedoch auch bei Vinylpolymeren Copolymere mit Asymmetriezentren in der Hauptkette erzeugen<sup>86</sup>. Maleinsäureanhydrid und 1- $\alpha$ -Methylbenzylvinyläther werden z. B. homogen radikalisch zu einem linksdrehenden Copolymer polymerisiert<sup>87</sup>. Nach Entfernung der ur-

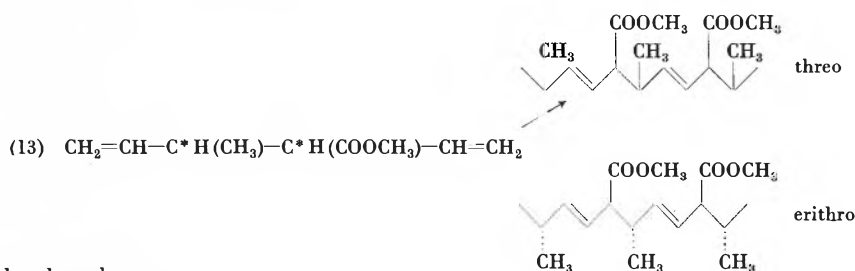
sprünglichen Asymmetriezentren durch Photobromierung und Hydrolyse wurde ein rechtsdrehendes Copolymeres erhalten. Während des Wachstumsschrittes muß daher in der Hauptkette irgendeine Konfiguration im Überschuß gebildet worden sein.

Optisch aktive Unipolymere, deren Aktivität von der Kette selbst herrührt, können durch isotaktische Polymerisation geeigneter optisch aktiver Monomere hergestellt werden, wie z. B. bei der Polymerisation von 1-Propylenoxyd zum Poly-1-propylenoxyd<sup>61</sup>:



Wenn aber bei dieser Polyreaktion das sekundäre C-Atom anstelle des primären angegriffen wird, bricht die Bindung zwischen dem Asymmetriezentrum und dem Sauerstoffatom. Das Wachstum erfolgt dann am asymmetrischen Kohlenstoffatom, und es resultiert ein nicht optisch aktives Polymeres.

Bei Vinylpolymeren können Asymmetriezentren in der Hauptkette nicht auf diese Weise erzeugt werden, da sie notwendigerweise stets aus Monomeren mit Doppelbindungen hergestellt werden müssen. Jedoch bekommt man optisch aktive Polymere mit einem Asymmetriezentrum in der Hauptkette, wenn man von Monomeren mit zwei Doppelbindungen und entsprechenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen sowie optisch aktiven Katalysatoren ausgeht. Der selbst nicht optisch aktive *trans-trans*-Sorbinsäuremethylester läßt sich so mit geeigneten metallorganischen Verbindungen zu zwei isotaktischen Di-*iso-trans*-sorbinsäuremethylestern polymerisieren<sup>88</sup>:



Die optische Drehung des entstehenden Polymethylsorbates ist um Zehnerpotenzen größer als die von den optisch aktiven, aus dem Katalysator stammenden Endgruppen herrührende. Sie ist ferner zeitkonstant, wird also mindestens nicht zum größeren Teil durch eine Helixbildung hervorgerufen, sondern durch asymmetrische Kohlenstoffatome der Hauptkette. Leider wurde von den Autoren nicht geprüft, ob ein Teil der optischen Aktivität durch etwa entstehende Cyclopolymerisate hervorgerufen wird:

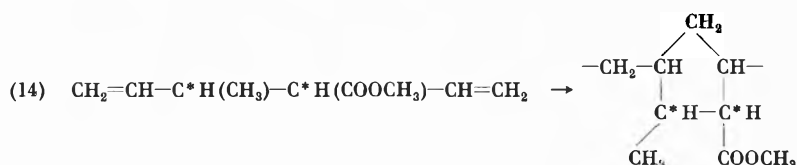
<sup>84</sup> J. T. YANG und P. DOTY, vgl. P. DOTY, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 22 (1957) 5.

<sup>85</sup> S. MURAHASHI, S. NOZAKURA und S. TAKENCHI, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 33 (1960) 658.

<sup>86</sup> N. BEREDJICK und C. SCHUERCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1933.

<sup>87</sup> G. C. SCHMITT und C. SCHUERCH, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 313.

<sup>88</sup> G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI und M. PERALDO, *Chim. e Ind.* 42 (1960) 1363.



Auch aus Monomeren ohne asymmetrische C-Atome können optisch aktive Polymere erhalten werden, wenn das Monomere eine geeignete Struktur besitzt und der Cokatalysator optisch aktiv ist. Benzofuran konnte so mit Aluminiumäthylchlorid als Katalysator und Substanzen wie (-)- $\beta$ -Phenylalanin oder (-)-Brucin als Cokatalysator bei tiefen Temperaturen zu hoch optisch aktiven Polymeren umgesetzt werden<sup>89</sup>:



Ohne optisch aktive Cokatalysatoren entstehen nur inaktive Polymere.

## 6 Technische Anwendungen

Schon die ersten Arbeiten über die Olefinpolymerisation von NATTA und Mitarbeitern (vgl. <sup>3</sup> und <sup>4</sup>) mit den Zieglerischen Katalysatoren (vgl. <sup>5</sup>) führten bei Propylen zu einem großen technischen Erfolg. Die bisher bekannten Propylenpolymerisate waren niedermolekulare Öle. Mit den Katalysatorkombinationen aus Aluminiumalkylen und Titanetrachlorid erhielt NATTA zum erstenmal feste Polypropylene mit isotaktischer Struktur<sup>90</sup>, die sich durch einen hohen Erweichungspunkt (176 °C) und einen hohen Grad von Kristallinität auszeichnen.

Das isotaktische Polypropylen fand schon bald nach seiner Erfindung großes Interesse für die Herstellung von glasklaren Folien, die für ähnliche Verwendungszwecke in Betracht kommen wie die bekannten Folien aus Polyäthylen. Darüber hinaus aber konnte NATTA zeigen, daß sich das isotaktische Polypropylen nach dem Schmelzspinnverfahren in eine hochwertige Spinnfaser überführen läßt, die nach dem Recken ein ausgesprochenes Faserdiagramm aufweist (Abb. 6). Sie besitzt sogar höhere Reißfestigkeiten als die handelsüblichen Polyamide Nylon und Perlon. Infolge der Kohlenwasserstoffnatur sind derartige Fasern natürlich gegen fast alle aggressiven Chemikalien wie Säuren und Laugen vollkommen beständig. Ebenso werden sie von hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln nicht gequollen. Gegenüber dem Polyäthylen ist das isotaktische Polypropylen allerdings

weniger kältefest und wird bereits bei Temperaturen unter 0 °C spröde. Auch ist seine Beständigkeit gegen Luftsauerstoff in Gegenwart von Licht wesentlich geringer.

Nach diesen ersten Erfolgen auf dem Gebiet der isotaktischen Olefinpolymerisation haben NATTA (vgl. <sup>12</sup>) und seine Schüler das gesamte Gebiet der stereospezifischen Polymerisation von Olefinen systematisch bearbeitet. Aus Polystyrol konnte ein isotaktisches Polymerisat mit einem Erweichungspunkt von etwa 240 °C dargestellt werden.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten physikalischen Daten über die bisher dargestellten isotaktischen Olefinpolymeren zusammengestellt.

Die von SCHILDKNECHT<sup>1,91</sup> erstmals 1947 beschriebenen isotaktischen Vinyläther haben bis jetzt noch keine praktische Anwendung gefunden. Das gleiche gilt für die von PRICE<sup>61</sup> mit KOH als Katalysator bei etwa 56 °C hergestellten Polypropylenoxyde. Ein höhermolekulares, optisch aktives Produkt mit einem Schmelzpunkt von etwa 70 °C wurde mit Eisen-3-chlorid als Katalysator erhalten.

Von den vielen in der Zwischenzeit dargestellten isotaktischen Polymeren haben das Polyvinylchlorid, die Polyacrylate, die Polymethacrylester usw. bis jetzt noch keine praktische Anwendung gefunden. Dagegen haben die Block-Copolymerisate aus isotaktischem Äthylen und Propylen von NATTA zur Entwicklung eines neuen Elastomeren geführt, dem größeres praktisches Inter-

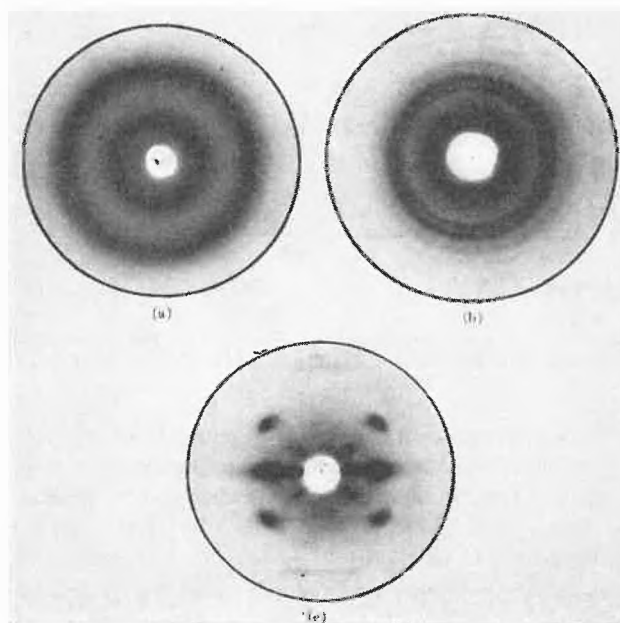


Abb. 6. Röntgendiagramm von Polypropylen: (a) ataktisches Polymeres; (b) unorientiertes isotaktisches Polymeres; (c) gestreckte und orientierte isotaktische Faser (nach N.G. GAYLORD und H.F. MARK)

<sup>89</sup> G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 68.

<sup>90</sup> G. NATTA, G. MAZZANTI, G. MORAGLIO, P. PINO, I. W. BASSI, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, P. LONGI, F. DANUSSO *et al.*, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. VIII, 4, Sect. II*, (4) 61 (1955); (4) 73, (1955); *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708; *J. Polymer Sci.* 16 (1955) 143, 20 (1956) 251, 25 (1957) 119, 26 (1957) 120; *Chim. e Ind. (Milano)*, 37 (1955) 888, 927; 38 (1956) 124; 39 (1957) 19, 275; *Angew. Chem.* 68 (1956) 393, 69 (1957) 213.

<sup>91</sup> C. E. SCHILDKNECHT *et al.* *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1998, 2891.

Tabelle 4: Einige physikalische Daten von linearen, isotaktischen und nicht-isotaktischen Polymeren (nach NATTA)

Polymeres	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Umwandlungs-temperatur °C	Identitätsperiode längs Faserachse c in Å	Zahl der Monomer-Einheiten pro Identitätsperiode
Polypropylen isotaktisch . . . . .	0,92	160-170 I. Ordnung	6,50	3
Polypropylen ataktisch . . . . .	0,85	-35 II. Ordnung	-	-
Polybuten-1, isotaktisch I . . . . .	0,91	126-128 I. Ordnung	6,50	3
Polybuten-1, isotaktisch II . . . . .	-	-	6,85	4
Polybuten-1, ataktisch . . . . .	0,87	-42 II. Ordnung	-	-
Polypenten-1 . . . . .	0,87	75-80 I. Ordnung	6,60	-
Poly-3-methylbuten-1 . . . . .	0,90	245 I. Ordnung	6,84	4
Poly-4-methylpenten-1 . . . . .	0,83	205 I. Ordnung	13,85	7
Poly-4-methylhexen-1 . . . . .	0,86	188 I. Ordnung	14,0	7
Poly-5-methylhexen-1 . . . . .	0,85	130 I. Ordnung	6,50	3
Polystyrol, isotaktisch . . . . .	1,08	230 I. Ordnung	6,65	3
Polystyrol, ataktisch . . . . .	1,05	85 II. Ordnung	-	-

esse zukommt. Bei der günstigen Rohstoffbasis kann von diesem neuen Kautschuktyp eine bedeutende Entwicklung erwartet werden, wenn damit auch nicht alle Eigenschaften der bekannten synthetischen Kautschuke erreicht werden.

Ein weiterer technischer Erfolg war den isotaktischen Dienpolymerisaten beschieden. Bekanntlich erhält man aus den wichtigsten Dienen, wie Butadien, Isopren und Chloropren, je nach den Polymerisationsbedingungen Produkte verschiedener Struktur mit verschiedenen Eigenschaften. Von Polybutadien sind sechs verschiedene Arten von Polymerisaten bekannt: *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, das Copolymere aus beiden, ferner das ataktische, isotaktische und syndiotaktische 1,2-Polymere (vgl. Abb. 7). Nach den üblichen Polymerisationsmethoden in Emulsion oder Substanz mit radikalischen oder ionischen Katalysatoren werden Gemische aller dieser Formen erhalten.

Polybutadien mit 1-2-Verkettung: isotaktisch  
 Polybutadien mit 1-2-Verkettung: syndiotaktisch  
 Polybutadien mit 1-4-*trans*-Verkettung  
 Polybutadien mit 1-4-*cis*-Verkettung

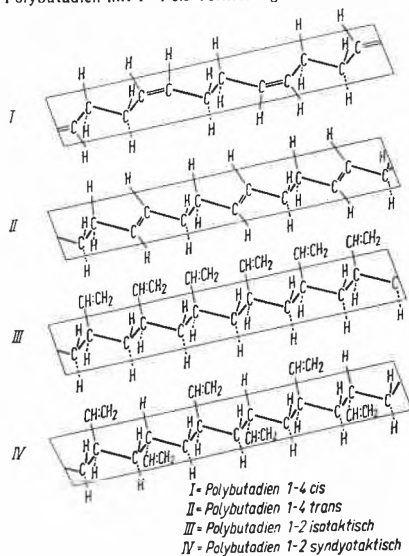


Abb. 7. Planare Darstellung der Ketten verschiedener Polymerer des Butadiens (nach NATTA)

Durch Polymerisation von Isopren mit den Ziegler-Katalysatoren gelang es der Firma Goodrich 1954, das reine *cis*-1,4-Polyisopren darzustellen, das in allen seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem Naturkautschuk identisch ist und unter dem Namen «Ameripol SN» in den Handel gebracht worden ist.

Mitte 1955 kündigte Firestone ebenfalls die Synthese von *cis*-1,4-Polyisopren an, das unter dem Namen «Coral Rubber» in den Handel kam. Es wird durch Verwendung von Lithium als Katalysator hergestellt. KOROTKOV und Mitarbeiter (vgl. <sup>79</sup>) benutzten Lithiumalkyle für den gleichen Zweck.

NATTA und CORRADINI<sup>82</sup> stellten unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren die isotaktischen und syndiotaktischen 1,2- und 1,4-*trans*-Polybutadiene her. Letzteres existiert wie Balata in zwei kristallinen Modifikationen mit einem Umwandelungspunkt von 60°C. Die Kettenstruktur der beiden kristallinen Formen des 1,2-Polybutadiens ist in Abb. 8 dargestellt.

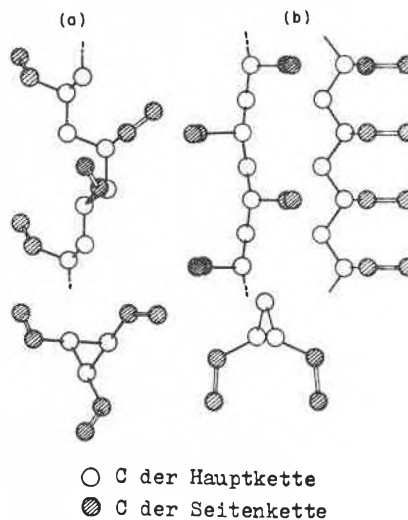


Abb. 8. Kettenstruktur von kristallinem 1,2-Polybutadien: (a) isotaktisch; (b) syndiotaktisch (nach N.G. GAYLORD und H.F. MARK)

<sup>82</sup> G. NATTA und P. CORRADINI, J. Polymer Sci. 20 (1956) 251.