

Probleme der makromolekularen Chemie

Von HANS-GEORG ELIAS *

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule, Zürich

Zu allen Zeiten hat sich die Naturwissenschaft bemüht, nicht nur mehr Kenntnisse zu erlangen, sondern auch immer mehr Kenntnisse unter immer weniger Gesichtspunkten zu verstehen. Es ist verständlich, daß derartige übergeordnete Gesichtspunkte um so stärker herausgearbeitet werden können, je älter der betreffende Wissenschaftszweig ist.

Die junge Wissenschaft der makromolekularen Chemie hat erst relativ wenige solcher allgemeinen Prinzipien aufstellen können. Indessen ist der Grund dafür

nicht nur allein in dem geringen Alter der makromolekularen Chemie zu suchen. Glück und Unglück der makromolekularen Chemie ist es ja, daß einzelne ihrer Teilgebiete wirtschaftlich so außerordentlich wichtig geworden sind. Synthetisch hergestellte Makromoleküle dienen als Plaste, Elaste und Fasern, als Bodenverbesserungsmittel, als Schlepper für Pharmaka und viele andere Zwecke mehr. Das starke Interesse der Industrie bewirkt aber nicht nur eine kaum mehr zu übersehende Stofffülle (man rechnet heute mit 20000 Publikationen pro Jahr im Gebiet der makromolekularen Chemie und ihrer Randgebiete), es führt auch dazu, daß durch die

* Antrittsvorlesung, gehalten am 20. Januar 1962.

Vielgestalt der Phänomene die Zusammenhänge manchmal eher verdeckt als aufgedeckt werden.

Obwohl die makromolekulare Chemie eine Grundlagenwissenschaft ist und demzufolge wiederum als Hilfswissenschaft für solche Fachgebiete wie Kunststoffchemie, Textilchemie, Agrikulturchemie, Biophysik oder Molekularbiologie dient, werden die Zusammenhänge zwischen diesen Teilgebieten oft übersehen, jedenfalls, soweit es die makromolekulare Chemie betrifft. Beispielsweise sind jedoch enzymatische Reaktionen nicht nur in ihrer stereoregulierenden Wirkung, sondern auch in ihrer Kinetik modernen Polymersynthesen sehr ähnlich. Die Chemie der Polyamide bleibt natürlich gleich, ob man das Nylon nun als Faser oder als Werkstoff für Zahnräder benutzt. Die Theorie der Lösungen und damit auch die Methodik der Molekulargewichtsbestimmung macht keinen Unterschied zwischen synthetischen Polymeren und z.B. Proteinen.

Man kann sich auch manchmal nicht des Gefühles erwehren, daß der makromolekularen Chemie immer noch etwas der Geruch einer «Schmierchemie» anhängt. Fremde Arbeitsmethoden und fremde Vorstellungen mögen das Ihre dazu beitragen. Natürlich muß es einen in der niedermolekularen Chemie Geschulten befremden, wenn sich die gewohnten Arbeitsoperationen nicht auf die Untersuchung makromolekularer Substanzen übertragen lassen: Kristallisieren und Destillieren werden durch eine fraktionierte Fällung ersetzt, beim Schmelzpunkt muß man noch auf den Erweichungspunkt oder einen Einfluß der Überstruktur achten. Bei Synthesen verändern anscheinend geringfügige Variationen im Milieu, wie Lösungsmittel oder Temperatur, nicht nur wie in der niedermolekularen Chemie die Ausbeute, sondern führen zu Makromolekülen ganz anderen Aufbaues oder verhindern gar die Polyreaktion völlig. Ganz anderer Aufbau heißt aber hier nicht eine völlig andere Bruttoformel, sondern vielleicht nur eine zusätzliche Verzweigungsstelle auf 1000 Kettenatome, eine Änderung in der Aminosäuresequenz, ein Einbau einer «Lockerstelle», wie Sauerstoffatome in eine Polymerkette von vielen tausend Atomen, oder Änderungen im Molekulargewicht oder der Molekulargewichtsverteilung. Was Wunder, wenn man manchmal meint, die Synthesen seien nicht so reproduzierbar wie in der niedermolekularen Chemie, oder es käme nicht gar so darauf an.

In Wirklichkeit sind jedoch die Anforderungen, die an die Genauigkeit der mit diesen Substanzen arbeitenden Chemiker gestellt werden, weit höher als in der niedermolekularen Chemie. Einige Beispiele mögen dies belegen.

In der polymerhomologen Reihe der *n*-Paraffine soll z.B. durch Reaktion mit Sauerstoff jede 1000. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gesprengt werden. Beim Äthan würde das bedeuten, daß jedes 1000. Molekül zerstört wird. Eine Reaktion, die nur 0,01 % aller vorhandenen Moleküle angreift, läßt sich jedoch nur schwierig nachweisen. Ganz anders aber in der makromolekularen Chemie. Hier ruft eine Sprengung jeder

1000. Bindung schon drastische und gut meßbare Änderungen hervor. Ein Polyäthylen vom Molekulargewicht 28 000 wird nämlich nach Sprengung jeder 1000. Bindung ein Molekulargewicht von nur noch 14 000 aufweisen, ein solches vom Ausgangsmolekulargewicht 2,8 Millionen zerfällt ebenfalls in Stücke vom mittleren Molekulargewicht 14 000.

Ein anderes Beispiel: Die radikalische Polymerisation von Vinylacetat wird merklich beeinflusst, wenn der Sauerstoffgehalt des Monomeren über 2 p.p.m. liegt. Bis heute ist jedoch noch keine Methode bekannt, wie man solche Sauerstoffgehalte in Monomeren direkt, routinemäßig und quantitativ nachweisen könnte.

Oder: Bei der Polykondensation von Dicarbonsäuren und Dialkoholen sollte man zu Polyestern mit unendlich hohem Molekulargewicht kommen, wenn man von stöchiometrischen Mengen an funktionellen Gruppen ausgeht und das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Polyesters liegt. Verschiebungen in der Ausgangszusammensetzung können jedoch den maximal erreichbaren Polykondensationsgrad sehr herabdrücken (Tabelle 1).

Oder: Alkylaluminiumhalogenide reagieren bekanntlich außerordentlich heftig mit Wasser. Es ist ferner bekannt, daß Alkylaluminiumhalogenide die Polymerisation von Styrol und Isopren initiieren können. Reinigt man aber die Alkylaluminiumhalogenide so gut, daß sie den Anforderungen einer kinetischen Reaktionsanalyse entsprechen, so bekommt man über Monate keine Reaktion mit Styrol oder Isopren. Erst nach Zugabe von Spuren Wasser zu den Alkylaluminiumhalogeniden tritt Polymerisation ein¹.

Tabelle 1: Maximal erreichbares Zahlenmittel des Polykondensationsgrades P_n in Abhängigkeit von Umsatz und molarem Verhältnis OH/COOH

Umsatz an COOH-Gruppen	$(P_n)_{\max}$ bei einem Ausgangsverhältnis OH/COOH von		
	1:1	1,001:1	1,2:1
90 %	10	9,96	5,5
99 %	100	95,3	10,0
99,9 %	1000	667	10,9
99,99 %	10000	1666	~ 11

Zu diesen mehr experimentellen Problemen treten einige begriffliche. Es ist für den Neankömmling in diesem Gebiet außerordentlich verwirrend, daß der so schön klare Begriff des Molekulargewichts schlechthin in der makromolekularen Chemie überhaupt keine Bedeutung besitzt. In der Regel besteht nämlich eine makromolekulare Substanz aus Gemischen von Molekülen sehr verschiedener Molekulargewichte. Je nach Methode erhält man daher verschiedene Mittelwerte des Molekulargewichtes:

das Zahlenmittel, wenn man mit colligativen Methoden, wie Osmose, Kryoskopie oder Ebullioskopie, arbeitet,

das Gewichtsmittel wie bei der Lichtstreuung oder dem Sedimentationsgleichgewicht oder aber auch gemischte Mittel wie bei der Kombination von Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusion.

¹ H.J. SINN, H. WINTER und W.V. TIRPITZ, *Makromol. Chem.* 48 (1961) 59.

Einzig die Enzyme scheinen nach unseren bisherigen Kenntnissen molekulareinheitlich zu sein, d.h. aus Molekülen gleichen chemischen und physikalischen Aufbaues zu bestehen.

Dieser in der niedermolekularen Chemie nur bei einigen Spezialproblemen anzutreffende Einfluß der Statistik ist in der makromolekularen Chemie von entscheidender Bedeutung, gleichgültig, ob es sich um die Kinetik von Polyreaktionen, Konfigurationsprobleme oder Gebrauchseigenschaften handelt. Etwas extrem ausgedrückt: In der niedermolekularen Chemie haben wir es mit Punktmolekülen, in der makromolekularen Chemie mit Molekülen zu tun, deren Ausdehnung viel größer als die umgebenden Moleküle des Mediums sind. Gleichwohl ist es aber zweckmäßig, Makromoleküle und Lösungsmittelmoleküle nicht als zwei getrennte Phasen zu behandeln, wie es vor vielen Jahren in der Kolloidchemie Brauch war.

Synthesen

Betrachten wir nun einige Probleme bei der Synthese von Makromolekülen. Noch vor einigen Jahren schien alles sehr schön klar und übersichtlich, jedenfalls, wenn man den Lehrbüchern glaubte. Auf der einen Seite hatte man die Polykondensationen, auf der anderen die Polymerisationen. Eine typische Polykondensation ist z.B. die Bildung von Polyestern aus Dicarbonsäuren und Dialkoholen²:



Die Kennzeichen einer Polykondensation sind: die Abspaltung eines niedermolekularen Bestandteiles, das Auftreten stabiler, isolierbarer Zwischenprodukte, gleiche Aktivierungsenergien für alle Stufen und folglich Gleichgewichte zwischen diesen Stufen. Der Polykondensationsgrad und damit das Molekulargewicht nehmen mit der Zeit zu, der Umsatz an funktionellen Gruppen ebenfalls. Der Umsatz an Molekülen bleibt dagegen konstant (Abb. 1).

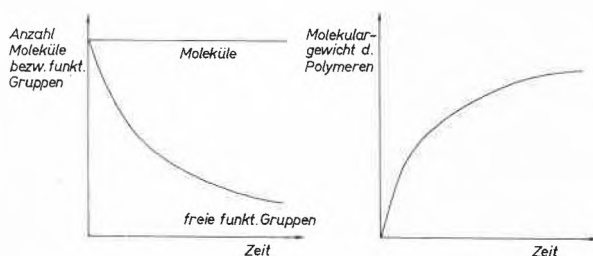
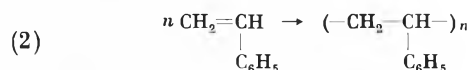


Abb. 1

Schematische Darstellung des Ablaufes einer Polykondensation

² W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 2548.

Anders dagegen die Polymerisation, z.B. die radikalische Polymerisation von Styrol³:



Bei der Polymerisation werden keine niedermolekularen Bestandteile abgespalten, das neuankommende Monomermolekül «addiert» sich vielmehr an die wachsende Kette. Die Aktivierungsenergie ist für die 1. Stufe, die Startreaktion, höher als für die folgenden Stufen. Bei diesen, den Wachstumsschritten, ist sie jedoch gleich groß. Die als Zwischenprodukte entstehenden Ketten-träger sind viel reaktionsfreudiger als das Monomere und das Polymere und können daher nicht isoliert werden. Das Molekulargewicht des Polymeren steigt zunächst mit zunehmender Zeit stark an, bis die Anzahl der pro Zeiteinheit sich neubildenden Radikale gleich der Anzahl der in der gleichen Zeit desaktivierten ist. Sobald sich dieser stationäre Zustand eingestellt hat, bleibt das Molekulargewicht konstant. Der Umsatz an Monomermolekülen und an Doppelbindungen nimmt kontinuierlich mit der Zeit zu. Ein Unterschied zwischen Polymerisation und Polykondensation besteht also darin, daß das Molekulargewicht bei der Polymerisation praktisch unabhängig von der Zeit ist, während es bei der

Polykondensation bis zur Einstellung des Polykondensationsgleichgewichtes laufend zunimmt (Abb. 2).

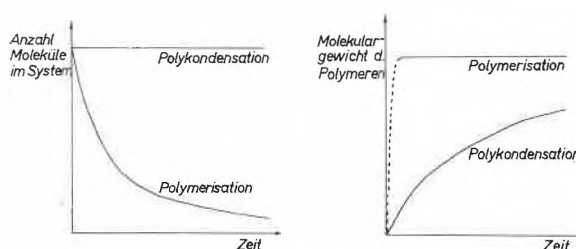
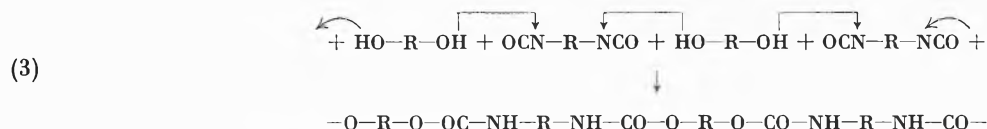


Abb. 2. Schematische Darstellung des Ablaufes einer Polymerisation im Vergleich zur Polykondensation

Diese prinzipielle Einteilung wurde auch nicht durchbrochen, als man diesen beiden Grenzfällen den Typ der Polyaddition zur Seite stellte⁴. Als Beispiel sei die Polyurethanbildung aus Diisocyanat und Dialkoholen genannt:

³ H. STAUDINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 53 (1920) 1073, 59 (1926) 3019, 62 (1929) 241.

⁴ O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 (1947) 257.



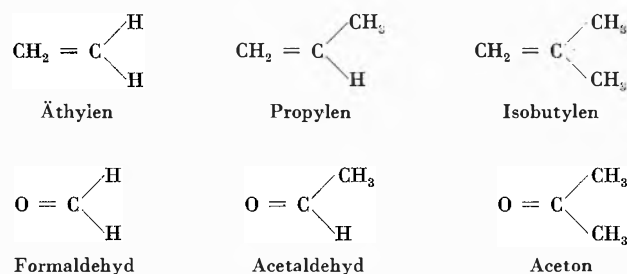
Bei dieser Polyreaktion werden im Gegensatz zur Polykondensation keine niedermolekularen Bestandteile abgespalten, dafür erfolgt Wanderung eines Wasserstoffatoms. Wie bei einer substituierenden Polykondensation ist jedoch die Aktivierungsenergie für jede Stufe, auch für die erste, gleich groß. Ebenfalls können wie bei der substituierenden Polykondensation die einzelnen Stufen gefaßt werden. Auch nimmt das Molekulargewicht mit dem Umsatz an funktionellen Gruppen zu. Die Polyaddition des deutschen Sprachgebrauches ist daher zweckmäßiger als Untergruppe der Polykondensationsreaktionen einzuordnen und nicht gleichberechtigt neben Polymerisation und Polykondensation zu stellen.

Daneben gab es aber schon seit der Frühzeit der makromolekularen Chemie Polyreaktionen, die nur schwierig in dieses Schema einzuordnen waren, z. B. die Polymerisationen des zyklischen Äthers Äthylenoxyd⁵ oder die Polymerisation von Formaldehyd. An den Polymeren des Formaldehydes, den Polyoxymethylenen, führten STAUDINGER und LÜTHY⁶ ja hier in dieser Hochschule die ersten grundlegenden Untersuchungen aus, die die Existenz der Makromoleküle überhaupt erst bewiesen. Aus Analogiegründen wird die Polymerisation von Formaldehyd als anionische oder kationische Polymerisation beschrieben⁷, doch fehlen eingehendere kinetische Untersuchungen.

Die Polymerbildung aus Formaldehyd ist besonders interessant, weil hier eine Doppelbindung zwischen Heteroatomen geöffnet wird. Auch andere Aldehyde geben unter geeigneten Bedingungen Polymere. Schon 1901 wurde berichtet, daß Benzaldehyd beim Belichten in ein Polymer übergeht⁸. 1933 wurde Acetaldehyd durch Gefrieren des Monomeren in ein Polymer umgewandelt⁹, eine bedeutsame Beobachtung, die bisher nicht recht in ihrer Tragweite gewürdigt wurde.

Man kann sich nun fragen, auf welche Weise man eine Polymerisation der Ketogruppe des Acetons erreichen kann. Aceton ist letztlich ein dimethylsubstituierter Formaldehyd, Acetaldehyd ein monosubstituierter. Nun

weiß man ja von der Olefinreihe, daß sich die entsprechenden Glieder (Äthylen, Propylen und Isobutylen) ebenfalls polymerisieren lassen. Warum sollte das in der Reihe Formaldehyd—Acetaldehyd—Aceton nicht ebenfalls möglich sein?



Wenn man diese etwas naiv klingende Frage lösen will, ist es gut, sich einige Kenntnisse über die Prinzipien der Polymerisation ins Gedächtnis zurückzurufen. Eine Polymerisation kann wie jede chemische Reaktion nur dann stattfinden, wenn erstens die Freie Bildungsenthalpie negativ ist und zweitens die Reaktion nicht zu langsam abläuft. Wir wissen nun aber, daß die Polymeren des Formaldehydes recht instabil sind (vgl. ⁷), sofern nicht durch besondere Maßnahmen die Endgruppen blockiert werden. Aus Analogiegründen ist beim Polyaceton ein ähnlicher Effekt zu erwarten.

Man kann nun danach fragen, warum die Polymeren des Formaldehydes instabil sind. Das liegt daran, daß ihre Bildungsreaktion bei Abwesenheit von Verunreinigungen eine Polymerisation ohne Kettenabbruch ist. Während sich nämlich bei der radikalischen Polymerisation z. B. des Styrols zwei wachsende Ketten durch Kombination oder Disproportionierung desaktivieren können, geht dies bei einer ionischen Polymerisation wegen der gleichsinnigen Ladung der Kettenenden nicht. Sofern nicht andere Übertragungsreaktionen, wie z. B. die Protonübertragung, für den Abbruch einer individuellen Kette sorgen, bleibt hier das aktive Kettenende lebensfähig, auch wenn das Monomere verbraucht ist. Es entstehen «lebende Polymere», die deswegen so heißen¹⁰, weil bei einer erneuten Zugabe von Monomeren die Polyreaktion weitergeht.

Polyreaktionen ohne Kettenabbruch weisen aber noch eine weitere Besonderheit auf. Die Anlagerung eines Monomeren an ein solches lebendes Ende ist nämlich eine Gleichgewichtsreaktion. Im Gegensatz zur Polykondensation besteht das Gleichgewicht hier aber nicht

⁵ F. PATAT, *Kunststoffe - Plastic* 5 (1958) 297; F. PATAT und B. WOJTECH, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 1.

⁶ H. STAUDINGER und M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 41.

⁷ Für eine Übersicht, vgl. W. KERN, H. CHERDRON, V. JAACKS, H. BAADER, H. DEIBIG, A. GIEFER, L. HÖHR und A. WILDENAU, *Angew. Chem.* 73 (1961) 177.

⁸ G. CIAMICIAN und P. SILBER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34 (1901) 1530, 36 (1903) 1575.

⁹ M. LETORT, *C. R. Acad. Sci.* 203 (1936) 767; M. S. TRAVERS, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 246; M. LETORT und A. J. RICHARD, *C. R. Acad. Sci.* 240 (1955) 86.

¹⁰ M. SZWARC, *Nature* 178 (1956) 1168.

zwischen funktionellen Gruppen von Polymeren, sondern zwischen Polymeren und Monomeren, also zwischen Polymerisation und Depolymerisation. Bei einer gewissen oberen Temperatur, der «ceiling temperature»¹¹, werden die Geschwindigkeiten von Polymerisation und Depolymerisation gleich groß. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist bei dieser Temperatur daher die Freie Reaktionsenthalpie für beide Reaktionen (Polymerisation und Depolymerisation) gleich null. Die ceiling temperature T_c oder «thermodynamische Grenztemperatur» ist daher durch den Quotienten von Reaktionsenthalpie ΔH und Reaktionsentropie ΔS gegeben:

$$(4) \quad T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{\Delta H_{\text{polymer}} - \Delta H_{\text{monomer}}}{\Delta S_{\text{polymer}} - \Delta S_{\text{monomer}}} = \frac{-(\Delta H_{\text{monomer}} - \Delta H_{\text{polymer}})}{-(\Delta S_{\text{monomer}} - \Delta S_{\text{polymer}})}$$

Die Höhe der ceiling temperature T_c hängt nun sehr von der Konstitution des Monomeren ab. Sie liegt beim Äthylen über 135°C, beim Propylen bei 90°C und beim Isobutylen bei 4°C¹¹. Bei der Reihe Formaldehyd—Acetaldehyd—Aceton können die thermodynamischen Grenztemperaturen nur abgeschätzt werden. Sie werden beim Formaldehyd sicher unter 100°C liegen*, beim Acetaldehyd wahrscheinlich zwischen -10 und -40°C**. Aceton muß daher eine sehr niedrig liegende ceiling temperature haben, vermutlich -100°C oder noch tiefer.

Man kann sich nun fragen, auf welche Weise die thermodynamische Grenztemperatur erhöht werden kann. Wie Gl. (4) zeigt, muß man dazu durch zusätzliche Maßnahmen entweder die Reaktionsenthalpie ΔH heraufsetzen oder die Reaktionsentropie ΔS erniedrigen. Der zweite Weg wird der günstigere sein, da er größere Variationsmöglichkeiten bietet. Man kann also die Entropie des Monomeren erniedrigen oder die des Polymeren erhöhen.

Die Entropie des Acetons kann nun auf verschiedene Arten herabgesetzt werden:

1. durch Erhöhung der Acetonkonzentration,
2. durch Arbeiten unter Druck,
3. durch Übergang in den festen Zustand,
4. durch Bildung von Komplexen.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß sie eine gewisse Vorordnung des Acetons herbeiführen. Nun kann man aber die Acetonkonzentration nur solange erhöhen, bis

* Gasförmiger Formaldehyd polymerisiert nicht bei 100°C, vgl.¹².

** Bei -10°C wird keine Polymerisation beobachtet¹³, wohl aber bei -40°C¹⁴ und tiefer^{13,14}.

¹¹ F. S. DAINTON und K. J. IVIN, *Quart. Rev.* 12 (1958) 61.

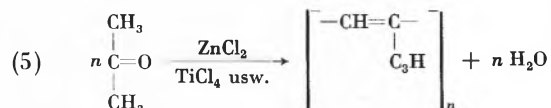
¹² R. G. W. NORRISH und J. E. CARRUTHERS, *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936) 195.

¹³ J. FURUKAWA, T. SAECUSA, T. TSURUTA, H. FUJII und T. TANTANO, *Makromol. Chem.* 33 (1959) 32; *J. Polymer Sci.* 36 (1959) 546.

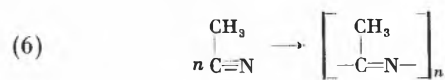
¹⁴ O. VOGL, *J. Polymer Sci.* 46 (1960) 261.

man schließlich in Flüssigkeit ohne Lösungsmittel arbeitet. Auch der Druckeinfluß ist bekanntlich nicht sehr hoch. Von Interesse sind daher die beiden zuletzt genannten Verfahren: Polymerisation im festen Zustand und Komplexbildung der Monomeren. Tatsächlich teilte vor einigen Monaten KARGIN *et al.*¹⁵ in einer kurzen Notiz mit, daß durch Einstrahlen von Aceton- und Magnesiumdampf im Vakuum an einer auf -180°C gekühlten Wand Polyaceton erzeugt werden kann, also durch Polymerisation im festen Zustand. Die Polymeren sind erwartungsgemäß ohne zusätzliche Blockierung der Endgruppen instabil.

Vom gleichen Autor ist auch die Umwandlung von Aceton in Polymere durch primär gebildete Komplexe des Acetons beschrieben worden¹⁶. Solche Komplexe bildet Aceton z. B. mit den Dehydratisierungskatalysatoren Zinkchlorid, Berylliumchlorid oder Titanchlorid. Benutzt man relativ große Mengen dieser Salze, dann entstehen unter Wasserabspaltung in einer Polykondensationsreaktion Polyvinyle:



Das gleiche Verfahren kann benutzt werden, um die Nitrilgruppe zu polymerisieren. Acetonitril bildet z. B. mit den genannten Salzen (Titanchlorid, Zinkchlorid, Berylliumchlorid usw.) Komplexe vom Typ $\text{MeX}_n \cdot 2\text{RCN}$. Beim Erwärmen dieser Komplexe im Autoklaven auf 180 bis 350°C polymerisiert dann das Acetonitril zur entsprechenden Poly-Schiffschen Base¹⁷



Die Auslösung einer Polymerisation unterhalb des Schmelzpunktes bietet natürlich besondere Probleme, da man entweder im festen Zustand selbst oder während der Bildung des Festkörpers auf irgendeine Weise «aktive Zentren» schaffen muß. Als solche können ungepaarte Elektronen, Elektronenpaare oder Elektronenpaarlücken dienen. Praktisch hat man folgende Möglichkeiten:

¹⁵ V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOR und I. M. PAPISOV, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 134 (1960) 1098.

¹⁶ V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV, I. M. PAPISOV und G. J. KUROČKINA, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 140 (1961) 122.

¹⁷ V. A. KARGIN, V. A. KABANOV, V. P. ZUBOV und A. B. ZEZIN, *Ber. Akad. Wiss. USSR* 139 (1961) 605.

1. photochemische Zersetzung von Radikalbildnern im festen Monomeren,
2. gleichzeitiges Niederschlagen von atomaren und molekularen Dispersionen mit dem Monomeren an einer tiefgekühlten Wand,
3. Einstrahlen von Elektronen hoher Energie in das feste Monomere.

Die photochemische Zersetzung von Radikalbildnern im festen Monomeren ist nicht gut reproduzierbar¹⁸, doch führen eventuell apparative Verbesserungen weiter. Atomare und molekulare Dispersionen können mit dem Molekularstrahlverfahren von SEMENOV¹⁹ erzeugt werden. Nach dieser Methode ist die geschilderte Polymerisation von Aceton mit Magnesiumdampf vorgenommen worden, doch haben sich je nach Monomer auch andere Substanzen, wie Lithiumchlorid und Berylliumchlorid (bei Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat)²⁰, als wirksam erwiesen. Die Polymerisationen scheinen teils ionisch, teils radikalisch abzulaufen.

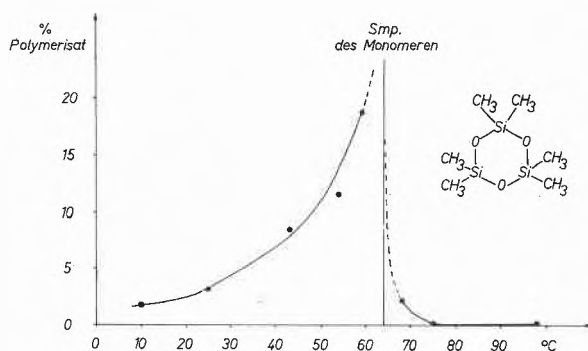


Abb. 3. Umsatz von Hexamethylcyclotrisiloxan in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Text)²¹

Die Polymerisation im festen Zustand läßt sich auch gut durch Elektronen hoher Energie anregen. Dabei wird beobachtet, daß der Umsatz in der Nähe des Schmelzpunktes besonders hoch ist, wie Abb. 3 für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan zeigt²¹. Der Befund kann wie folgt erklärt werden: die Polymerisation beginnt vermutlich an Versetzungen, Fehlstellen oder Zonen hoher Spannung und führt zur Ausbildung zweier Phasen: Monomer und Polymer. Die Polymerisation findet an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen statt. Sie wird daher um so besser ablaufen, je besser sich die beiden Phasen bilden können, eben am Schmelzpunkt. Die Kristallsymmetrie hat dagegen keinen Einfluß auf die Polymerisation.

Bei der Polymerisation im festen Zustand entstehen im allgemeinen amorphe Polymere. Auch diese Erschei-

nung läßt sich leicht erklären. Das Polymere ist bekanntlich immer dichter als das entsprechende Monomere. Je größer die Dichtedifferenz zwischen Monomer und Polymer nun ist, um so größer ist die Spannung und um so schwieriger die Polymerisation. Bei kristallinen Polymeren ist aber der Dichteunterschied zum Monomeren noch größer als bei amorphen Polymeren. Die Bildung amorpher Polymerer ist daher bevorzugt.

Kinetik und Mechanismus

Bei vielen neuen und ungewöhnlichen Monomeren ist also vorauszusehen, daß sie nur nach einem ionischen Mechanismus und dann ohne Abbruchsreaktion polymerisiert werden können. Sofern die *ceiling temperature* nicht genügend hoch liegt, wird man in diesem Fall versuchen, durch zusätzliche Maßnahmen die Reaktionsentropie zu verringern. Daraus ergeben sich zwangsläufig Auswahlregeln für mögliche Initiatoren der Polymerisation. Von diesen wird man wiederum auf Grund molekularer Betrachtungen diejenigen auswählen, die mit einer möglichst niedrigen Bruttoaktivierungsenergie arbeiten.

Für die Konfiguration und Konformation der entstehenden Polymeren ist nun der eigentliche Mechanismus der Polyreaktion entscheidend. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Konformation der entstandenen Polymeren die Kinetik der Reaktion beeinflusst. Allerdings ist die Anzahl der verschiedenartigsten und sich teilweise widersprechenden Beobachtungen bei der stereospezifischen Polymerisation derartig groß, daß bis jetzt noch keine übergeordneten Prinzipien gefunden wurden, die eine bestimmte Konfiguration des Polymeren lediglich aus Konstitution von Monomeren und Initiator sowie aus Milieueinflüssen vorherzusagen gestatten (vgl. z. B.²²).

Die ersten Beobachtungen über stereospezifische Polymerisationen stammen von SCHILDKNECHT aus dem Jahre 1948²³. Radikalisch hergestellte Polyvinyläther waren amorph, kationisch bei tiefen Temperaturen erzeugte dagegen kristallin. Erst die Entdeckung von NATTA²⁴⁻²⁶, daß Ziegler-Katalysatoren vom Typ Aluminiumalkyl-Titanchlorid hochkristallisierbare Polymere erzeugen können, rief jedoch auf diesem Gebiet eine ausgedehnte Aktivität hervor. Bis heute sind z. B. für Äthylen fast 2000 Katalysatorsysteme bekannt.

Diene, wie z. B. Butadien, können dabei zu 1,2-, 1,4-*cis*- oder 1,4-*trans*-Polybutadien polymerisiert werden. Bei Vinylpolymeren kann man im einfachsten Fall isotaktische, syndiotaktische oder ataktische Polymere mit

¹⁸ H.-G. ELIAS, unveröffentlichte Versuche.

¹⁹ N. N. SEMENOV und A. I. SALNIKOV, *Z. Physik* 38 (1926) 738.

²⁰ V. A. KARGIN, V. A. KABANOV und V. P. ZUBOV, *Vysokomol. Soed.* 1 (1959) 265.

²¹ E. J. LAWTON, W. T. GRUBB und J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 19 (1956) 455.

²² Für eine Übersicht vgl. H. HOPFF und H.-G. ELIAS, *Chimia* 15 (1961) 479.

²³ C. E. SCHILDKNECHT, S. T. GROSS, H. R. DAVIDSON, J. M. LAMBERT und A. O. ZOISS, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2104.

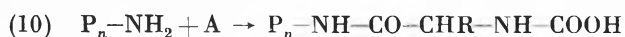
²⁴ G. NATTA, P. PINO, P. CORRADINI, F. DANUSSO, E. MANTICA, G. MAZZANTI und G. MORAGLIO, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1708.

²⁵ G. NATTA und P. CORRADINI, *Makromol. Chem.* 16 (1959) 77.

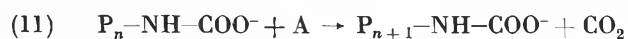
²⁶ G. NATTA, *Makromol. Chem.* 16 (1955) 213.

der 1. Ordnung in bezug auf das Monomere. Nach einiger Zeit ist sie jedoch von 3/2. Ordnung^{45, 46} (Abb. 6). Der Übergang geschieht in einem sehr engen Zeitintervall. Außerdem ist überraschenderweise die Geschwindigkeit der schnelleren Reaktion und nicht die der langsameren von der Natur des Initiators abhängig⁴⁵.

Es konnte nun durch verschiedene Autoren⁴⁶⁻⁴⁹ gezeigt werden, daß der Übergang in der Reaktionsordnung genau dann stattfindet, wenn gerade Helices ausgebildet worden sind. Zunächst mag erstaunlich scheinen, daß ein Initiatorrest, der sich am anderen Ende einer wachsenden Kette befindet, über 20 bis 30 Aminosäurereste hinweg einen Einfluß auf die wachsende Kette ausübt. Alle Beobachtungen lassen sich jedoch gut erklären, wenn man zwei verschiedene Wachstumsschritte annimmt⁴⁵, einen langsameren, bei der eine Aminoendgruppe ein Anhydridmolekül A angreift:



und einen schnelleren, bei der ein Carbamatanion mit einem Anhydridmolekül reagiert:



Die nach Gl. (10) gebildete Carbaminsäure ist instabil und zerfällt unter CO_2 -Abspaltung in das entsprechende Amin. In Gegenwart anderer Amine kann sie jedoch in ein Carbamatanion dissoziieren, das nach Gl. (11) in die Wachstumsreaktion eingreifen kann. Bei sehr kleinen Carbamatanionkonzentrationen spielt nun die schnellere Reaktion keine Rolle, und die Ordnung der Wachstumsreaktion ist 1. Für die schnellere Reaktion gibt die kinetische Durchrechnung eine 3/2. Ordnung.

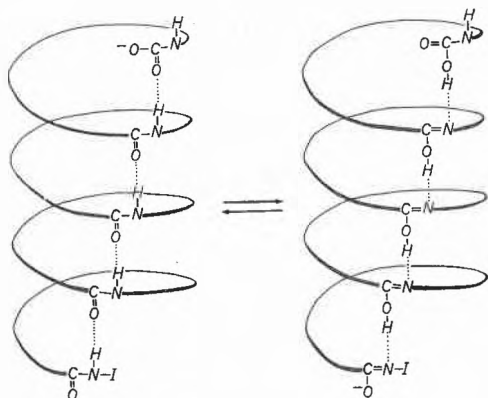


Abb. 7. Resonanzformen bei helixbildenden Polypeptiden

Da jedoch Carbaminsäure eine ziemlich schwache Säure ist, wird ihre Dissoziation nur dann begünstigt sein, wenn sich Resonanzstrukturen ausbilden können. Bei der α -Helix befindet sich nun die Peptidgruppierung in einer Form zwischen den Keto- und Enolstrukturen (Abb. 7). Da nun die Konstitution des Initiators die Stärke der bei der Anlagerung des ersten Anhydridmoleküles entstehenden Carbaminsäure beeinflusst, deren Stärke nun aber wegen der Helixform gleich der sich am Ende der Kette befindenden Carbaminsäure ist, wird ein Initiatoreinfluß auf die schnellere Reaktion verständlich.

Lösungseigenschaften

Schon die Aufklärung mancher Reaktionsmechanismen bedingt also eine Kenntnis der Konformation der Makromoleküle in Lösung. In noch stärkerem Maße gilt dies natürlich, wenn man Molekulargewichtsbestimmungen nach indirekten Methoden ausführt. Der Begriff des Molekulargewichtes setzt streng genommen isolierte Moleküle voraus, wie sie in den Grenzzuständen des idealen Gases und der unendlich verdünnten Lösung definiert werden können.

Bei Molekulargewichtsbestimmungen an Makromolekülen sind wir nun stets auf den Lösungszustand angewiesen, da der Gaszustand wegen der großen Summe der Kohäsionsenergien nicht ohne einen Abbau der Moleküle erreicht werden kann. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes sind eine ganze Reihe von Absolutmethoden bekannt, z.B. Osmose, Lichtstreuung und Ultrazentrifugation. Für Routinemessungen sind diese Verfahren jedoch immer noch apparativ und im Zeitaufwand zu anspruchsvoll.

Die einfachste Relativmethode ist die Viskositätsmessung, die darauf beruht, daß sich der hydrodynamische Widerstand von Molekülen gleicher Konformation in einer polymerhomologen Reihe gesetzmäßig mit dem Molekulargewicht ändert. Diese Änderung ist durch ein mit dem Molekulargewicht ansteigendes Volumen gegeben. Die Abmessungen des Makromoleküles und damit die Viskosität sind in molekularer Sicht durch Skelettparameter des Makromoleküles, wie Bindungslänge, Valenzwinkel und Substituenteneinflüsse, bedingt, wozu sich noch die Wechselwirkungseffekte mit dem Lösungsmittel gesellen. Die Lösungsmiteleinflüsse können ausgeschaltet werden, wenn man in sogenannten θ -Lösungsmitteln arbeitet, bei denen sich alle Wechselwirkungseffekte gerade so auskompensieren, daß die freie Verdünnungsenthalpie Null wird. θ -Lösungen können nach der Methode der Trübungspunkt-Titration schnell und sicher aufgefunden werden⁵⁰.

In solchen θ -Mischungen nimmt die Staudingersche Viskositätsgleichung die sehr einfache Form

$$(12) \quad [\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0,5} = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{3/2} M^{0,5} \quad \text{ml/g}$$

⁵⁰ H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 50 (1961) 1.

⁴⁵ R. BUYLE und B. HARGITAY, *IUPAC-Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, 12. bis 17. Oktober 1959*, Vortrag V A 1.

⁴⁶ P. DOTY und R. D. LUNDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4810.

⁴⁷ M. IDELSON und E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3948.

⁴⁸ J. C. MITCHELL, A. E. WOODWARD und P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3955.

⁴⁹ W. J. RITSCHARD, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 141.

an⁵¹, wobei $[\eta]_{\theta}$ der Staudinger-Index (Grenzviskositätszahl, *intrinsic viscosity*) in der θ -Lösung, M das Molekulargewicht, h_0 der Fadenendenabstand des ungestörten Knäuels und Φ eine Konstante ist. Wir konnten nun kürzlich zeigen⁵², daß die Konstante K_{θ} bei Vinylpolymeren gesetzmäßig vom mittleren Molekulargewicht des Kettengliedes abhängt (Abb. 8). Physikalisch bedeutet das eine Aufweitung der ungestörten Knäuel durch die zunehmende Größe der Substituenten. Da die Konsti-

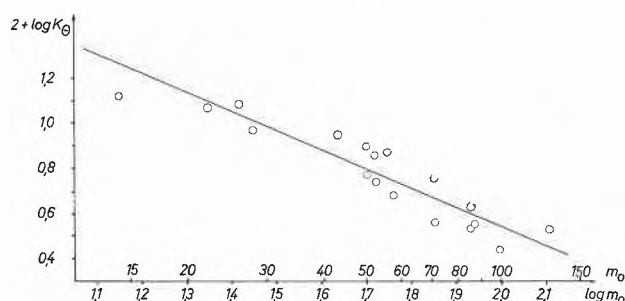


Abb. 8. K_{θ} in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht des Kettengliedes bei Vinylpolymeren⁵²

tution der Makromoleküle bekannt ist und der Staudinger-Index im θ -Zustand ohne großen Mehraufwand ermittelt werden kann, läßt sich so bei Vinylpolymeren das Molekulargewicht aus Viskosität und Konstitution über

$$(13) \quad [\eta]_{\theta} = \frac{1,545}{m_0^{0,813}} M^{0,5}$$

bestimmen. Testmessungen ergaben Abweichungen von den absolut bestimmten Molekulargewichten in der Größenordnung von 30%, was für die meisten orientierenden Messungen ausreichen sollte.

Das Verfahren setzt jedoch die Annahme voraus, daß das Lösungsmittel im θ -Zustand keinen Einfluß auf die Dimensionen der Makromoleküle hat. Diese Forderung ist bei Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gut erfüllt (Tabelle 2). Eine vor kurzem erschienene theo-

retische Arbeit⁵³ fordert jedoch einen Einfluß des Lösungsmittels auf die θ -Dimensionen, da das Lösungsmittel die Potentialschwelle für die Rotationsbehinderung durch die Substituenten beeinflussen kann. Vor kurzem wurde über einen ersten experimentellen Befund über einen solchen Lösungsmiteleinfluß berichtet⁵⁴. Danach soll Hexen-1-Polysulfon im θ -Gemisch aus Butanon und Isopropanol geringere Dimensionen annehmen als im θ -Lösungsmittel *n*-Hexylchlorid. Assoziation scheint nach den Messungen ausgeschlossen zu sein, doch wird man sich natürlich fragen müssen, ob das Polymere in *n*-Hexylchlorid vielleicht nicht mehr als statistisches Knäuel, sondern als Helix vorliegt. Da entsprechende Messungen fehlen, wäre es reizvoll, eventuell vorhandene Lösungsmiteleinflüsse auf molekulare Ursachen zu untersuchen. Solche Messungen über die Konformation von Polymeren in Lösung würden dann wieder wertvolle Hinweise für die Aufklärung des Mechanismus von Polyreaktionen geben.

Tabelle 2: K_{θ} -Werte von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. ⁵⁰)

Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel/Fällungsmittel-Gemisch	Temperatur °C	$K_{\theta} \cdot 10^2$ (ml/g)	Autor
Cyclohexan	35	7,0	a
Benzol/ <i>n</i> -Hexan	25	7,2	b
Benzol/Methanol	25	7,2	b
Chloroform/Methanol	25	7,6	c
Butanon/Methanol	25	7,6	c
Butanon/Isopropanol	25	7,2	b
Butanon/Isopropanol	23	7,3	d
Butanon/Isopropanol	?	7,1	d

Ich habe versucht, Ihnen in diesem Vortrag einige Probleme aufzuzeigen, von denen ich glaube, daß ihre Lösung sowohl in wissenschaftlicher als auch in technischer Sicht wichtig ist. Zweifellos werden in Zukunft bessere Experimente und vertiefte Theorien die vielen Beobachtungen besser verstehen lehren. Bis dahin werden wir jedoch gerade in der makromolekularen Chemie jenen schmalen Weg gehen müssen, der die Szylla der platten Phänomenologie von der Charybdis der zu simplifizierenden theoretischen Abstraktion trennt.

⁵¹ P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.

⁵² H.-G. ELIAS, Vortrag am Festkolloquium zum 65. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. HOPFF am 20. Oktober 1961 in Zürich; erscheint in *Makromol. Chem.*

⁵³ S. LIFSON und J. OPPENHEIM, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 109.

⁵⁴ K. J. IVIN und H. A. ENDE, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 17.