

Beziehungen zwischen Struktur und Polymerisierbarkeit von Monomeren

Von H. LÜSSI

Forschungslaboratorium der Emser Werke AG, Domat/Ems GR

Summary

The factors which determine the polymerisability of monomers are reviewed and discussed. Except for the case of 1,2-disubstituted ethylene derivatives nonpolymerisability is always due to an unfavorable position of the polymerisation equilibrium. The free energy of the ring opening polymerisations is chiefly determined by the ring strain in the monomer and the repulsion of hydrogen atoms in the monomer and polymer. Polymerisations of carbon heteroatom double bonds are only feasible when the bond energy of the formed σ -bond is higher than the energy of the opened π -bond, and when the linear polymer is more stable than the corresponding cyclic trimer and tetramer. A high bond energy difference favors the polymerisation of carbon double bonds. This is reflected by the ease with which polymerisations of vinyl compounds take place. Steric strain in the formed polymer lowers the ceiling temperature of 1,1-disubstituted ethylene derivatives, some of them being no more polymerisable. The inability of the 1,2-substituted isomers for the formation of high polymers is the result of the slowness of propagation due to low reactivity of the double bond and to steric hindrance in the transition state. Alkyl groups as β -substituents give rise to strong chain transfer. The lack of polymerisability found with tri- and tetrasubstituted ethylenes is understood in a similar manner. The exceptional behavior of fluorine as a substituent results from its smallness and its high electronegativity.

Zusammenfassung

Ringspannungen und konformative Wechselwirkungen sind die treibenden Kräfte bei Ringöffnungspolymerisationen. Dies erklärt die geringe Polymerisationsneigung der ungespannten fünf- und sechsgliedrigen Ringe und die schlechtere Polymerisierbarkeit der substituierten, verglichen mit den unsubstituierten zyklischen Verbindungen.

Polymerisationen über Doppelbindungen werden hauptsächlich durch die Bindungsenergiedifferenz der σ - und π -Bindung ermöglicht. Dieser Energiebetrag ist bei C–C- und C–S-Doppelbindungen relativ groß. Deren Polymerisationen sind stark begünstigt und meist leicht durchführbar. Bei den C–O- und C–N-Doppelbindungen ist diese Energiedifferenz klein. Aliphatische Aldehyde lassen sich zwar noch polymerisieren, weisen aber eine tiefe «Ceiling»-Temperatur auf. Infolge der Dreiwertigkeit des Stickstoffs wird die Polymerisation der Aldimine durch intramolekulare Abstoßungskräfte verhindert. In einigen Fällen tritt Bildung zyklischer Trimerer auf, eine allgemein bei Kohlenstoff-Heteroatomdoppelbindungen

zu beachtende Alternative. C–N-Doppelbindungen konnten daher nur in seltenen Spezialfällen polymerisiert werden. Da N–N- π -Bindungen stabiler als N–N- σ -Bindungen sind, ist die Azogruppe nicht polymerisierbar.

Während sich praktisch alle Vinylverbindungen polymerisieren lassen, wird bei den Vinylidenverbindungen die «Ceiling»-Temperatur durch sterische Spannungen im Polymermolekül herabgesetzt. Wie zu erwarten, wird dieser Effekt mit wachsender Sperrigkeit der Substituenten größer. Bei den 1,2-disubstituierten Äthylen-derivaten ist die Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber der Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeit, infolge sterischer Hinderung im Übergangszustand und verringerter Reaktivität der Doppelbindung, herabgesetzt. Dadurch wird die Entstehung höher polymerer Produkte verhindert.

1. Einleitung

Polymerisationen lassen sich für alle Verbindungen formulieren, deren Moleküle Ringe oder Doppelbindungen enthalten. Folglich stellt ein großer Teil, vor allem der organischen Substanzen, potentiell polymerisierbare Monomere dar. Tatsächlich konnten aber zahlreiche der in Frage kommenden Verbindungen bis heute nicht polymerisiert werden.

Bei der Bedeutung, die der Polymerisation sowohl in theoretischer als auch in technischer und wirtschaftlicher Beziehung zukommt, ist die Abklärung der Ursachen für diesen Tatbestand von erheblichem Interesse.

2. Grundlagen*

Polymerisationen sind bekanntlich Kettenreaktionen. Im Gegensatz zur Bildung makromolekularer Substanzen durch Polykondensation oder Polyaddition reagieren bei der Polymerisation die Monomermoleküle nicht un-

* Die folgende kurze Skizzierung der Polymerisationskinetik und -thermodynamik muß sich naturgemäß auf das zum Verständnis der nachfolgenden Ausführungen absolut Notwendige beschränken. Für eingehendere Darstellungen sei auf die zitierte Literatur und auf Standardwerke (z. B.^{1–3}) verwiesen.

¹ L. KÜCHLER, *Polymerisationskinetik*, Springer-Verlag, Berlin 1951.

² P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (New York) 1953.

³ B. VOLLMERT, *Grundriß der makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1962.

mittelbar untereinander, sondern nur mit dem aktiven Ende der wachsenden Polymerkette:



P_j^*, P_{j+1}^* = aktive Polymermoleküle vom Polymerisationsgrad j
bzw. $(j+1)$
 M = Monomermolekül

Der Polymerisationsmechanismus wird nach der Art des aktiven Kettenendes mit radikalisch, anionisch oder kationisch bezeichnet. Da in den meist wenig polaren Reaktionsmedien eher Ionenpaare als freie Ionen vorliegen, sind die beiden letzten Bezeichnungen mit Vorbehalt zu verwenden. Daneben sind aber auch Polymerisationen bekannt, die, wie die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren ausgelöst, eindeutig komplexerer Natur sind.

Es hat sich gezeigt, daß oberhalb einer minimalen Kettenlänge die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen vom Polymerisationsgrad der aktiven Polymeren praktisch unabhängig sind. Dadurch lassen sich die Geschwindigkeiten des Wachstums v_w und der rückläufigen Depolymerisation v_d durch die folgenden Beziehungen beschreiben:

$$v_w = k_w [P^*] [M] \quad (1)$$

$$v_d = k_d [P^*] \quad (2)$$

k_w und k_d bezeichnen die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. $[P^*]$ stellt die Gesamtkonzentration an aktivem Polymeren dar, da auf eine Unterscheidung nach Polymerisationsgraden verzichtet werden kann.

Konsequenterweise nimmt das Massenwirkungsgesetz für das Polymerisationsgleichgewicht die einfache Form (3) an:

$$K = k_w/k_d = 1/[M]_{Gl} \quad (3)$$

DAINTON und IVIN^{4,5} haben als erste auf diese Beziehung und ihre praktische Bedeutung hingewiesen und haben gezeigt, daß die Gleichgewichtsmonomerkonzentration $[M]_{Gl}$ in einfacher Weise mit der Polymerisationsenthalpie und -entropie verknüpft ist [Gl. (4)].

$$-\ln K = \ln [M]_{Gl} = \Delta G^0/RT = \Delta H^0/RT - \Delta S^0/R \quad (4)$$

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} und der Polymerisationsgrad des gebildeten Polymeren sind die beiden wichtigsten bei der Polymerisation direkt erfaßbaren Größen. Erstere ist in sehr guter Näherung gleich der Differenz der Wachstums- und Depolymerisationsgeschwindigkeit.

$$\begin{aligned} v_{Br} &\simeq v_w - v_d = k_w [P^*] [M] - k_d [P^*] \\ &= k_w [P^*] ([M] - [M]_{Gl}) \end{aligned} \quad (5)$$

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads $\bar{P}_n$ ist definitionsgemäß gleich der Anzahl Monomermoleküle, die

durchschnittlich pro Polymermolekül eingebaut wurden und ist dementsprechend auch durch das Verhältnis der Geschwindigkeit des Verbrauchs von Monomerem zur Summe der Geschwindigkeiten der Abbruchs- und Übertragungsreaktionen (v_a bzw. v_u), mit denen das Polymerwachstum beendet wird, gegeben.

$$\bar{P}_n = (d[M]/dt)/(d[P^*]/dt) = v_{Br}/(\sum v_a + \sum v_u) \quad (6)$$

Das Kernproblem der Polymerisationskinetik besteht darin, für die vorkommenden Geschwindigkeiten die jeweils gültigen kinetischen Ausdrücke einzusetzen und die meist nicht unmittelbar bestimmte Konzentration an aktivem Polymerem durch erfaßbare Größen zu ersetzen.

Die Gleichungen (5) und (6) bilden eine genaue Umschreibung der Polymerisierbarkeit. Die Bildung höherpolymerer Produkte ist offensichtlich nur möglich, solange die Polymerisationsgeschwindigkeit wesentlich größer als die Summe der Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeiten ist.

Eine dazu notwendige, aber nicht genügende Bedingung besteht darin, daß die vorliegende Monomerkonzentration höher sein muß als die Gleichgewichtskonzentration, d.h., daß die Polymerisation thermodynamisch möglich sein muß. Da fast alle Polymerisationen exotherm sind, steigt die Monomergleichgewichtskonzentration mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei der «Ceiling»-Temperatur den Maximalwert des reinen Monomeren. Da das Polymerisationsgleichgewicht, wie alle chemischen Gleichgewichte, vom Reaktionsmechanismus unabhängig ist, stellt die «Ceiling»-Temperatur eine weitgehend absolute obere Grenze der Polymerisierbarkeit eines Monomeren dar.

Unterhalb der Ceiling-Temperatur wird die Gleichgewichtsmonomerkonzentration unbedeutend. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad werden dann maßgeblich durch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Dabei sind große Wachstumskonstanten und kleine Abbruchs- und Übertragungskonstanten für die rasche Bildung hochpolymerer Produkte wichtig. Bei tiefer Temperatur tritt eine untere Grenze der Polymerisierbarkeit auf, da die klein werdende Wachstumskonstante durch eine Erhöhung der Konzentration an aktivem Polymerem kompensiert werden muß, um eine minimale Polymerisationsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Die zur Verfügung stehenden Monomermoleküle verteilen sich dann auf eine große Zahl von wachsenden Ketten und die Polymerisationsgrade werden entsprechend klein. Bei radikalischen Polymerisationen tritt ein Abfall des Polymerisationsgrads mit sinkender Temperatur als Folge der höheren Aktivierungsenergie der Wachstumskonstanten, verglichen mit derjenigen der Abbruchkonstanten, ein. Auf diesen Umstand wurde erstmals von SCHULZ und WITTMER⁶ hingewiesen.

⁴ F. S. DAINTON und K. J. IVIN, *Nature* 162 (1948) 705.

⁵ F. S. DAINTON und K. J. IVIN, *Quart. Rev.* 12 (1958) 61.

⁶ G. V. SCHULZ und P. WITTMER, *Z. Physik. Chem.* 41 (1964) 267.

Tabelle 1. Polymerisationswärmen zyklischer Verbindungen
(für die Umwandlung: reines flüssiges Monomeres $\rightarrow$, amorphes Polymeres), vgl. auch ^{5,11}

Monomere	Ringgliederzahl 3	4	5	6	7	8
Cycloalkane*	-27,0	-25,1	-5,2	+0,7	-5,2	-8,3
Zyklische Äther ⁵	-22,6	-20,0 ¹¹	-3,0 ¹²	+1,3		
Laktame ¹³			-1,1	-2,2	-3,8	-5,3
Zyklische Formale ¹¹			-6,2	0,0	-4,7	-12,8
1,2-Dithiacycloalkane ¹¹			-6,3	-0,5	-2,5	-3,8

* Geschätzte Werte⁷.

Da im Gegensatz zum Polymerisationsgleichgewicht die Geschwindigkeitskonstanten maßgeblich durch den Polymerisationsmechanismus bestimmt werden, ist das kinetische Verhalten eines Monomeren nur bedingt für dieses charakteristisch. Aus diesem Grund kommt in der nachfolgenden Diskussion der Polymerisierbarkeit den Gleichgewichten die wesentlich größere Bedeutung zu.

3. Ringöffnungspolymerisationen

Die Thermodynamik der Ringöffnungspolymerisationen wurde eingehend von DAINTON, DEVLIN und SMALL⁷ für die hypothetische Polymerisation der Cycloalkane auf Basis einer halbempirischen Abschätzung der Polymerisationsenthalpien und -entropien diskutiert. SMALL⁸ hat diese Diskussion anschließend auf die praktisch wichtigeren heterozyklischen Systeme erweitert. In Abbildung 1 sind die geschätzten freien Polymerisations-

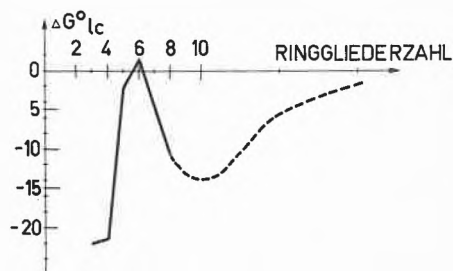


Abb. 1. Abhängigkeit der freien Polymerisationsenthalpie von der Ringgröße bei Cycloalkanen⁷

enthalpien der unsubstituierten Cycloalkane in Abhängigkeit von der Ringgröße dargestellt. Das gezeigte Verhalten ist für alle Verbindungen, die hauptsächlich Kohlenstoffatome als Ringglieder besitzen, charakteristisch.

Die Interpretation der Resultate⁷ ist im wesentlichen sehr einfach. Die Polymerisation der kleinen drei- und viergliedrigen Ringe wird durch die Ringspannung im Monomeren stark begünstigt. Diese Spannungen nehmen beim Übergang zum Fünfering stark ab und fehlen im Sechsering ganz. Die Polymerisation der größeren sieben- bis zwölfgliedrigen Ringe wird durch die gegen-

seitige Abstoßung der Wasserstoffatome, von welchen mehrere in das Innere des Ringes zu liegen kommen, gefördert. Da sich sehr große Ringe vom linearen Polymeren kaum mehr unterscheiden, nähert sich die freie Polymerisationsenthalpie mit wachsender Ringgliederzahl schließlich dem Wert null.

Das umfangreiche experimentelle Material bestätigt diese Vorstellungen (vgl. z. B. ^{5, 8, 9, 10}). Während sich sowohl große als auch kleine Ringe im allgemeinen gut polymerisieren lassen, gelingt die Polymerisation von fünf- und sechsgliedrigen Ringen entweder nicht, oder nur zu einem durch das Polymerisationsgleichgewicht gegebenen beschränkten Umsatz, und die so erhaltenen Produkte depolymerisieren beim Erhitzen zu Monomeren.

Die besprochene Theorie wird auch durch die in Tabelle 1 zusammengestellten Polymerisationswärmen, die für verschiedene Monomerreihen gemessen wurden, gestützt.

Die experimentell beobachtete Tatsache^{9, 10, 14, 15}, daß substituierte Ringsysteme schlechter polymerisierbar sind als die unsubstituierten Grundkörper, wird durch die Theorie ebenfalls richtig wiedergegeben. Nach YUMOTO¹⁶ und CUBBON¹⁷ sollen Konformationseffekte das Gleichgewicht für die substituierte Verbindung nach der Monomerseite hin verschieben.

Für Ringe aus mehrheitlich anderen Atomen als denjenigen des Kohlenstoffs gilt die Regel, daß Fünfer- und Sechseringe besonders stabil und damit schlecht polymerisierbar sind, nicht mehr. In solchen Fällen sind oft achtegliedrige Ringe am beständigsten. Zur Illustration sind in Tabelle 2 die Polymerisationswärmen zyklischer Phosphornitrilchloride (I)¹⁸ und die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung zyklischer Methylsiloxane (II)¹⁹

⁹ H. K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6404, 6412.

¹⁰ H. K. HALL und A. K. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6409.

¹¹ F. S. DAINTON, K. J. IVIN und D. A. G. WALMSLEY, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1784.

¹² K. J. IVIN und J. LEONARD, *Polymer* 6 (1965) 621.

¹³ M. P. KOZINA und S. M. SKURATOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 127 (1959) 561; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 284i.

¹⁴ L. E. WOLINSKI und H. R. MIGHTON, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 217.

¹⁵ C. L. HAMERMESH und V. E. HAURY, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4748.

¹⁶ H. YUMOTO, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 1234.

¹⁷ R. C. P. CUBBON, *Makromol. Chem.* 80 (1964) 44.

¹⁸ J. K. JACQUES, M. F. MOLE und N. L. PADDOCK, *J. Chem. Soc.* (1965) 2112.

¹⁹ J. B. CARMICHAEL und R. WINGER, *J. Polymer Sci. A3* (1965) 971.

⁷ F. S. DAINTON, T. R. E. DEVLIN und P. A. SMALL, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1710.

⁸ P. A. SMALL, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1717.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Polymerisationswärme zyklischer Phosphornitrilchloride und der Depolymerisationsgleichgewichtskonstanten des Polydimethylsiloxans von der Ringgröße des Monomeren

Anzahl Grundbausteine pro Monomermolekül	Ringgröße	Phosphornitrilchloride Polymerisationswärme (kcal/Mol) ¹⁸	Polydimethylsiloxan Depolymerisationsgleichgewichtskonstante (Mol/l) ¹⁹
3	6	1,39 ± 0,12	0,024
4	8	0,86 ± 0,06	0,74
5	10	0,80 ± 0,06	0,55
6	12	0,26 ± 0,04	0,20
7	14	0 ± 0,05	0,051
8	16	0	0,021
9	18	0	0,012
10	20	0	0,008

durch Depolymerisation des linearen Polymeren zusammengestellt. Bemerkenswerterweise tritt bei letzterer, und damit auch bei ihrer Umkehrung, der Polymerisation zyklischer Siloxane, keine Reaktionswärme auf. Folglich werden hier die Gleichgewichte ausschließlich durch die Reaktionsentropien bestimmt. Nur das Hexamethylcyclotrisiloxan besitzt infolge Ringspannung eine Polymerisationswärme von etwa -3 bis -4 kcal/Mol und eine entsprechend kleine Bildungstendenz.



Achtgliedrige Ringe liegen auch im elementaren Schwefel und Selen vor. Da die Polymerisationen dieser Substanzen ausnahmsweise endotherm sind, tritt hier eine thermodynamisch bedingte untere Grenztemperatur («Floor»-Temperatur) auf (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Polymerisationswärme und -entropie von Schwefel und Selen

Monomer	ΔH (kcal/Mol)	ΔS (cal/°Mol)	Untere Grenztemperatur (°C)	Lit.
S ₈	+ 3,17	+ 4,63	159	²⁰
Se ₈	+ 2,27	+ 5,47	83	²¹

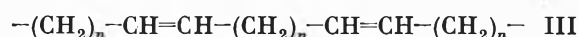
Der praktischen Durchführung der thermodynamisch möglichen Ringöffnungspolymerisationen stehen kinetisch selten Hindernisse entgegen. Die meisten dieser Reaktionen können schon durch Erwärmen, eventuell unter Zusatz katalytischer Mengen von Wasser, Säuren oder Basen, ausgelöst werden. Nur die Cycloalkane konnten bisher in Ermangelung geeigneter Katalysatoren, noch nicht polymerisiert werden. Hingegen gelang die Polymerisation der Cycloolefine²² vom Cyclobuten bis

²⁰ A. V. TOBOLSKY und A. EISENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 780.

²¹ A. EISENBERG und A. V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.* **46** (1960) 19.

²² G. NATTA, G. DALL'ASTA, I. W. BASSI und G. CARELLA, *Makromol. Chem.* **91** (1966) 87.

zum Cyclododecen mit Hilfe von Initiatoren des Ziegler-Natta-Typs auf Basis von Molybdän und Wolfram zu Produkten der allgemeinen Formel III.



Lediglich beim Cyclohexen versagte die Reaktion, offensichtlich infolge der ungünstigen Lage des Gleichgewichts.

4. Polymerisationen über Doppelbindungen

4.1. Allgemeines

DAINTON und IVIN⁵ haben gezeigt, daß die Reaktionsentropien für alle Polymerisationen über Doppelbindungen etwa gleich sein sollten. Diese Regel stellt ein Analogon zur TROUTONschen Regel dar. Sie beruht darauf, daß bei solchen Polymerisationen nur die translatorischen und äußeren rotatorischen Entropieanteile des Monomeren verloren gehen, während die innerrotatorischen und vibratorischen Entropieanteile im gebildeten Polymeren etwa erhalten bleiben, und daß die Massen und Trägheitsmomente der meisten Monomermoleküle in der gleichen Größenordnung liegen. Diese Regel bewirkt, daß die Lage des Polymerisationsgleichgewichts hauptsächlich durch die Polymerisationswärme bestimmt wird.

Die bei der Polymerisation von Doppelbindungen frei werdende Energie stammt zur Hauptsache aus der Differenz der Bindungsenergien der gebildeten σ -Bindung und der gelösten π -Bindung. Diese Energiedifferenz ist in erster Näherung durch die Art der an den Bindungen beteiligten Atome gegeben und läßt sich aus Literatur-

Tabelle 4. Abschätzung der bei Polymerisation frei werdenden Bindungsenergiedifferenzen

Doppelbindung	Bindungsenergiedifferenz
C=C	- 19,5
C=O (CH ₂ O)	- 5,2
(RCHO)	+ 4,8
(R-CO-R)	+ 7,8
C=N	+ 1,0
N=N	+ 22,0

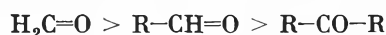
werten²³ abschätzen (vgl. Tab. 4). Bei der vergleichenden Diskussion der Polymerisationsenthalpien müssen zusätzliche Energiebeträge für die Resonanzstabilisierung der Doppelbindung, für die Änderung vorliegender Ringspannungen und konformativer Wechselwirkungen und für sterische Spannungen im Polymerelement mitberücksichtigt werden.

4.2. Doppelbindungen an Heteroatomen

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Bindungsenergie-differenzen lassen ein Abfallen der Polymerisationswärme und damit der Polymerisationsgleichgewichtskonstanten in der Reihenfolge



erwarten. Innerhalb der Gruppe der Carbonylverbindungen sollte zusätzlich die folgende thermodynamische Rangordnung der Polymerisierbarkeit auftreten:

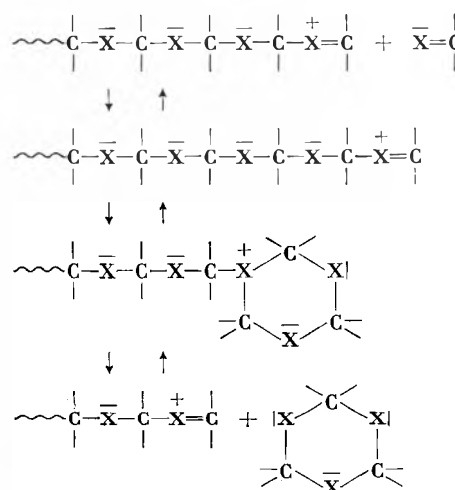


Die experimentellen Resultate bestätigen diese Aussage. Die einfachen Äthylenderivate lassen sich leicht polymerisieren unter Freisetzung von 17–24 kcal/Mol Polymerisationswärme. Formaldehyd polymerisiert ohne Schwierigkeiten^{24a}, die Polymerisationswärme des gasförmigen Monomeren beträgt aber nur 12,2 kcal/Mol²⁵ und das Polymere wird oberhalb etwa 130°C instabil und depolymerisiert. Acetaldehyd und die höheren aliphatischen Aldehyde lassen sich nur noch bei tiefen Temperaturen (–70°C) polymerisieren^{24b}, denn ihre «Ceiling»-Temperatur liegt bei etwa –30 bis –40°C²⁶ und die Polymeren zerfallen schon bei Zimmertemperatur wieder zu Monomeren. Das Aceton kann entgegen früheren Angaben nicht polymerisiert werden²⁷. Erwartungsgemäß wurde auch nie eine Polymerisation über die Azogruppierung beobachtet.

Bemerkenswerterweise polymerisieren halogenierte Aldehyde, wie Fluoral, Chloral, Mono- und Dichloracetaldehyd, außerordentlich leicht^{24c} und ihre «Ceiling»-Temperatur liegt weit über 0°C. Letzteres scheint auch für die Polymerisation der Carbonylgruppe α,β -ungesättigter Aldehyde, wie Acrolein²⁸ und Crotonaldehyd²⁹, zu gelten. Die Ursachen für dieses Verhalten sind nicht bekannt. Möglicherweise werden durch den

induktiven Effekt der Halogenatome bzw. der sp^2 -hybridisierten C-Atome die Bindungsenergien so verändert, daß die Polymerisationswärme heraufgesetzt wird.

Für die Polymerisierbarkeit der C-Heteroatom-Doppelbindungen ist noch ein weiterer Faktor wichtig. Das aktive Kettenende steht bei solchen Polymerisationen nämlich nicht nur mit dem Monomeren, sondern auch mit dem zyklischen Trimeren im Gleichgewicht. Die Einstellung solcher Gleichgewichte läuft, vor allem kationisch, leicht ab, wobei intermediär zyklische Oniumionen und durch das Heteroatom stabilisierte Carbeniumionen auftreten.



Dies führt dazu, daß Polymere nur dann gebildet werden, wenn sie nicht nur verglichen mit dem Monomeren, sondern auch verglichen mit dem zyklischen Trimeren thermodynamisch stabiler sind. Andernfalls weicht die Reaktion auf die Bildung des Trimeren aus. Die bei der Ringöffnungspolymerisation besprochenen Gesichtspunkte müssen daher auch bei den hier behandelten Polymerisationen berücksichtigt werden.

Beim Formaldehyd und Acetaldehyd können innerhalb des normalen Druck- und Temperaturbereichs Bedingungen gefunden werden, unter denen entweder die Monomeren, die zyklischen Trimeren (Trioxan, Paraldehyd) oder die linearen Polymeren beständiger sind, wodurch alle drei Formen ineinander übergeführt werden können (vgl. ³⁰).

Bei den Thioaldehyden sind die Monomeren nicht bekannt, sondern nur die zyklischen Trimeren (Trithiane) und die Hochpolymeren^{24d}. Beim Thioacetone ist nur das zyklische Trimere bekannt, das sich auf Grund seines hohen Substitutionsgrades (s. Ringöffnungspolymerisation) nicht polymerisieren läßt. Dieses Verhalten deutet stark darauf hin, daß die C-S- σ -Bindung viel stabiler sein muß als die C-S- π -Bindung. Hingegen sind Perfluorthiobutyraldehyd (IV)³¹, Fluorthioacylhalogenide,

²³ H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 172, Tab. 2.1.B.

²⁴ N. G. GAYLORD, *High Polymers XIII: Polyethers*, Interscience, 1963; a) Teil I, S. 21 ff.; b) Teil I, S. 48–64; c) Teil I, S. 65 ff.; d) Teil III, S. 27 ff.

²⁵ F. S. DANTON, K. J. IVIN und D. A. G. WALMSLEY, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 61.

²⁶ A. M. NORTH und D. RICHARDSON, *Polymer* 6 (1965) 333.

²⁷ V. C. E. BURNOP, *Polymer* 6 (1965) 411.

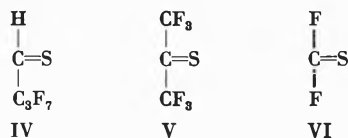
²⁸ R. C. SCHULZ, G. WEGNER und W. KERN, Vortrag und Diskussion, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg im Breisgau 1966.

²⁹ V. V. AMERIK, B. A. KRENTSEL und M. V. SHISHKINA, *Vysokomol. Soed.* 7 (1965) 1713; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 3699a.

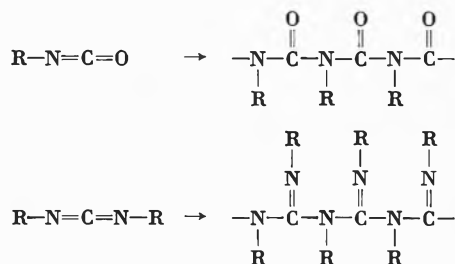
³⁰ L. LEESE und M. W. BAUMBER, *Polymer* 6 (1965) 269.

³¹ B. C. ANDERSON, *J. Polymer Sci. B4* (1966) 283.

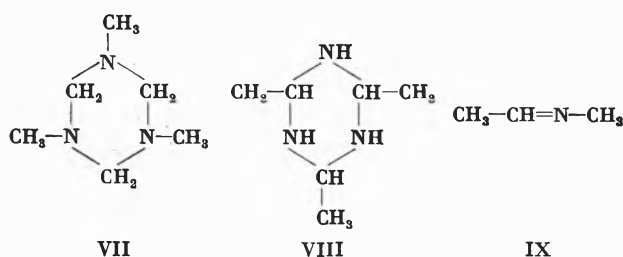
Hexafluorthioacetone (V) und Thiocarbonylfluorid (VI)³² als polymerisierbare Monomere beschrieben worden.



Bisher wurde nur in zwei Fällen eine Polymerisation von C-N-Doppelbindungen beschrieben, nämlich die anionische Polymerisation von Alkyl- und Arylisocyanaten zu N-substituierten Nylon-1³³ und die analoge Polymerisation der Carbodiimide³⁴.



Eine Polymerisation der Aldimine und der Schiff'schen Basen wurde nie beobachtet. Die einfachsten Vertreter dieser Reihe, wie das N-Methylformaldimin (VII) und das Acetaldimin (VIII) sind nur in der Form der zyklischen Trimeren bekannt, während die stärker substituierten Homologen, vom N-Methylacetaldimin (IX) ab, in Monomerform vorliegen.



Dieses Verhalten kann damit gedeutet werden, daß die Bindungsenergiedifferenz eine Polymerisation noch erlauben würde, die gegenseitige Abstoßung der Wasserstoffatome aber bei den einfachsten Vertretern die Ringbildung begünstigt. Bei den höher substituierten wird diese dann durch die gegenseitige Abstoßung der Substituenten ebenfalls unterdrückt. Das verschiedene Polymerisationsverhalten der Aldehyde und Aldimine wäre folglich eine direkte Konsequenz der verschiedenen Wertigkeiten des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Diese einfache Vorstellung wird durch Betrachtung der Kalottenmodelle gestützt.

³² W. J. MIDDLETON, H. W. JACOBSON, R. E. PUTNAM, H. C. WALTER, D. G. PYE und W. H. SHARKEY, *J. Polymer Sci. A3* (1965) 4115.

³³ V. E. SHASHOUA, W. SWEENEY und R. F. TIETZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 866.

³⁴ G. C. ROBINSON, *J. Polymer Sci. A2* (1964) 3901.

4.3. C-C-Doppelbindungen

4.3.1. Monosubstituierte Äthylenderivate

Die Polymerisation der Vinylverbindungen wird durch die hohe Bindungsenergiedifferenz zwischen der C-C-σ-Bindung und der C-C-π-Bindung thermodynamisch stark begünstigt. Trotz der Resonanzstabilisierung der Doppelbindung durch den Substituenten besitzen alle diese Monomeren eine beträchtliche Polymerisationswärme (vgl. Tab. 5).

Da sich die Enthalpien von Polymeren verschiedener Taktizität nur wenig unterscheiden und die Lösungswärmen relativ klein sind, hängen die Polymerisationswärmen nur unwesentlich vom Mechanismus und vom verwendeten Lösungsmittel ab. Eine Ausnahme bilden jene Monomere, wie Acrylsäure und Acrylamid, die in unpolaren Lösungsmitteln stark assoziieren und dann eine geringere Polymerisationswärme aufweisen^{36, 40}. Auch innerhalb der homologen Reihen der Acrylester und Vinylester sind die Polymerisationswärmen praktisch konstant (vgl. ³⁸).

Tatsächlich können alle Vinylverbindungen nach mindestens einer der gebräuchlichen Methoden polymerisiert werden und die so erhaltenen Produkte stellen den Hauptteil der heute technisch und wirtschaftlich wichtigen Polymerisate dar.

Tabelle 5. Calorimetrisch bestimmte Polymerisationswärmen von Vinylmonomeren

Monomer	$-\Delta H_{xy}$ (kcal/Mol)	xy*	Literatur
Styrol	17,4 ± 0,2	ls	11
	16,4 ± 0,3	lc	11
Vinylmesitylen	16,7 ± 0,3	lc	11
2-Vinylpyridin	17,1 ± 0,1	lc	36
4-Vinylpyridin	18,7 ± 0,3	lc	36
Butadien	17,8		37
Isopren	17	ls	35
Acrylsäure	17,6 ± 0,2	sc	36
Acrylamid	19,8 ± 0,7	ss	11
Acrylnitril	18,4 ± 0,2	lc	36
Methylacrylat	18,8 ± 0,2	lc	28
Acrolein	19,1 ± 0,4	lc	36
Methylvinylketon	17,7 ± 0,1	lc	36
Vinylacetat	20,9 ± 0,5	lc	36
Vinylchlorid	22,9 ± 0,3	lc	39

* lc: flüssiges Monomeres → festes Polymeres

ls: flüssiges Monomeres → in Monomerem gelöstes Polymeres

sc: gelöstes Monomeres → ausgefallenes Polymeres

ss: gelöstes Monomeres → gelöstes Polymeres

4.3.2. 1,1-Disubstituierte Äthylenderivate

In der Klasse der Vinylidenverbindungen befinden sich Monomere, die außerordentlich leicht polymerisie-

³⁵ R. M. JOSHI, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 35.

³⁶ R. M. JOSHI, *J. Polymer Sci.* 56 (1962) 313.

³⁷ R. J. ORR, *Polymer* 2 (1961) 74.

³⁸ R. M. JOSHI, *Makromol. Chem.* 66 (1963) 114.

³⁹ R. M. JOSHI und B. J. ZWOLINSKI, *J. Polymer Sci. B3* (1965) 779; R. M. JOSHI, *Indian J. Chem.* 2 (1964) 125.

⁴⁰ R. M. JOSHI, *J. Polymer Sci.* 60 (1962) S. 56.

ren (z. B. Vinylidencyanid), neben solchen, die sich nicht polymerisieren ließen (z. B. Diphenyläthylen), und dazwischen wird eine große Zahl von Monomeren mit den verschiedensten «Ceiling»-Temperaturen angetroffen.

Alle Bearbeiter sind sich darüber einig, daß das Polymerisationsverhalten dieser Monomeren durch die gegenseitige Behinderung der beiden Substituenten im gebildeten Makromolekül bestimmt wird. Die dadurch bedingten intramolekularen Spannungen werden auf Kosten der Polymerisationsenthalpie aufgebaut, deren Verringerung zwangsläufig eine Herabsetzung der «Ceiling»-Temperatur und eine Erhöhung der Monomergleichgewichtskonzentration zur Folge hat.

Umgekehrt kann durch Ausmessen der Polymerisationsgleichgewichte das Ausmaß dieser Spannungen erfaßt werden. Wird nämlich der Logarithmus der Monomerkonzentration im Gleichgewicht gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen, so entsteht nach Gleichung (4) eine Gerade, deren Neigung proportional der Polymerisationswärme und deren Lage im weiteren durch die Polymerisationsentropie gegeben ist.

Bei Polymerisationen mit «lebenden» Polymeren⁴¹ lassen sich solche Messungen leicht durchführen. Da keine Abbruchs- und Übertragungsreaktionen stattfinden, können sich die Gleichgewichte ungestört einstellen. Durch Inaktivieren der «lebenden» Polymeren können sie eingefroren werden, worauf sich die Monomergleichgewichtskonzentration bestimmen läßt. Dieses Verfahren wurde auf die mit Butyllithium bzw. Natrium-Naphthalin initiierten Polymerisationen von Styrol⁴² und α -Methylstyrol^{43, 44, 45} angewandt. Auf diesem Weg wurde vom Verfasser in der α -Methylstyrolreihe der Einfluß der Monomerstruktur auf das Polymerisationsgleichgewicht untersucht⁴⁵.

Bei Vorliegen von Abbruchreaktionen kann sich das Gleichgewicht nicht einstellen. Die Gleichgewichtskonzentration muß dann durch Extrapolation der Polymerisationsgeschwindigkeit oder des Polymerisationsgrads in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bestimmt werden. Wie aus den Gleichungen (5) und (6) hervorgeht, werden nämlich diese beiden Größen null, sobald die Monomerkonzentration auf den Gleichgewichtswert abgefallen ist. Diese Methode wurde erfolgreich bei der radikalischen Polymerisation des Methacrylonitrils⁴⁶ und des Methylmethacrylats⁶ eingesetzt.

In Abb. 2 sind die mit verschiedenen Isopropenyl-derivaten erhaltenen Resultate graphisch dargestellt und in Tabelle 6 sind die daraus errechneten Polymerisationsenthalpien und -entropien zusammengestellt.

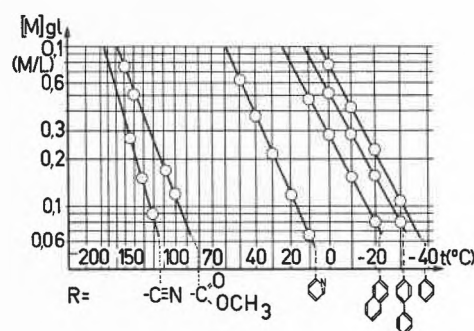


Abb. 2. Polymerisationsgleichgewichte von Isopropenylverbindungen

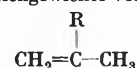


Tabelle 6. Aus Gleichgewichtsmessungen ermittelte Polymerisationswärmen und -entropien

Monomer	$-\Delta H_{33}$	$-\Delta S_{33}$	Literatur
Methacrylnitril	15,3	34	46
Methylmethacrylat	11,6	26,8	6
α -Isopropenylpyridin	10,2	30,7	47
β -Isopropenyl-naphthalin	8,6	29,1	45
α -Methylstyrol	8,0	28,75	44
	8,5	30,6	45
p-Isopropenyldiphenyl	8,1	28,3	45

Wie zu erwarten, sinkt die Polymerisationswärme und die «Ceiling»-Temperatur mit wachsender Sperrigkeit des Substituenten. Der gleiche Effekt wurde von CHIKANISHI und TSURUTA⁴⁸ bei den α -alkylierten Acrylestern und vom Verfasser bei α -substituierten Styrol-derivaten^{49, 50} beobachtet. Dabei zeigte sich auch, daß der Einfluß der Sperrigkeit verschiedener Substituenten um so größer wird, je sperriger schon der andere Substituent ist. Dies geht aus dem Vergleich der «Ceiling»-

Tabelle 7. «Ceiling»-Temperaturen von Isopropenyl- und α -Styrylderivaten und Polymerisationsenthalpiedifferenzen zwischen Vinyl- und Isopropenylverbindungen

R	«Ceiling»-Temperatur (1-M Lösung)		$\Delta H_{\text{Vinyl}} - \Delta H_{\text{Isopropenyl}}$ (kcal/Mol) *
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
-CN	+ 177°	+ 50°	4
-CH ₃		+ 5°	
-COOCH ₃	+ 160°	- 40°	6
-OCH ₃		< - 80°	
α -Pyridyl	+ 60°		7
Phenyl	+ 5°	< - 80°	9

* Approximative Werte, da Literaturangaben streuen.

⁴¹ M. SZWARC, *Nature* 178 (1956) 1168.

⁴² S. BYWATER und D. J. WORSFOLD, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 571.

⁴³ H. W. MCCORMICK, *J. Polymer Sci.* 25 (1957) 488.

⁴⁴ D. J. WORSFOLD und S. BYWATER, *J. Polymer Sci.* 26 (1957) 299.

⁴⁵ H. HOPFF und H. LÜSSI, *Makromol. Chem.* 62 (1963) 31.

⁴⁶ S. BYWATER, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 552.

⁴⁷ H. LÜSSI, unveröffentlichte Resultate.

⁴⁸ K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 73 (1964) 231, 81 (1965) 198.

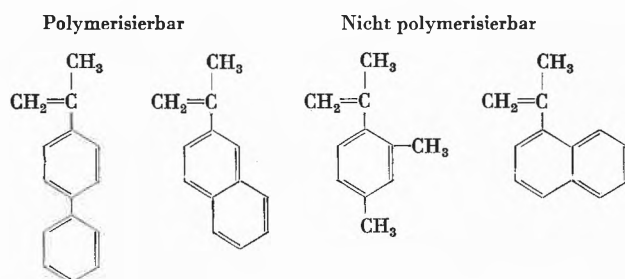
⁴⁹ H. HOPFF, H. LÜSSI und L. BORLA, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 268.

⁵⁰ H. LÜSSI, Zur Polymerisation und Copolymerisation von α -Methoxystyrol, *Makromol. Chem.*, in Veröffentlichung.

Temperaturen für einmolare Lösungen von Isopropenyl- und α -Styrylderivaten hervor (Tab. 7) und war auf Grund des exponentiellen Anstiegs der interatomaren Abstoßungskräfte zu erwarten.

Da der Einfluß der Methylgruppe auf die Resonanzenergie unbedeutend sein dürfte, stellt die Differenz der Polymerisationswärmen der Vinyl- und Isopropenylverbindungen ein quantitatives Maß für die in den Polymeren der letzteren vorliegenden Spannungen dar (Tab. 7). Die Größenordnung dieser Beträge zeigt deutlich, daß hier nicht nur einfache Wechselwirkungskräfte wirksam sind, sondern solche, die Valenzwinkeldeformationen in einem Gesamtbetrag bis 100 Winkelgrad pro Grundbaustein bewirken können und folglich von einer unmittelbaren Berührung der Atome herrühren müssen. Dies wird durch die Kalottenmodelle der Polymeren bestätigt.

Die beobachtete Rangordnung der Sperrigkeit der verschiedenen Gruppen ist im allgemeinen verständlich. Die tiefe «Ceiling»-Temperatur des α -Methoxystyrols besagt jedoch, daß sich die Methoxygruppe im Polymeren sperriger verhält als die größere Carboxymethylgruppe. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Spannungen im Polymermolekül durch eine Verbreiterung des Substituenten weniger stark erhöht werden als durch eine Vergrößerung seiner Ausdehnung in Richtung auf die Hauptkette zu. Der gleiche Effekt zeigt sich in der um 2 kcal/Mol größeren Polymerisationswärme des α -Isopropenylpyridins, verglichen mit derjenigen des α -Methylstyrols. Da die Polymerisationswärmen der entsprechenden Vinylverbindungen praktisch gleich sind (vgl. Tab. 5), muß angenommen werden, daß das Fehlen eines o -H-Atoms die Spannungen im Poly- α -isopropenylpyridin um diesen Betrag herabsetzt. Umgekehrt verhindert eine o -Substitution am α -Methylstyrol, wie der Verfasser an den folgenden Beispielen zeigen konnte⁴⁵, die Polymerisation vollständig (vgl. auch Tab. 6).



4.3.3. 1,2-Disubstituierte Äthylenderivate

Die 1,2-disubstituierten Äthylenderivate widersetzten sich bis heute allen Polymerisationsversuchen. Dies dürfte kaum von einer allgemein tiefen «Ceiling»-Temperatur bzw. kleiner Polymerisationswärme dieser Monomeren herrühren. Der Vergleich der Kalottenmodelle zeigt nämlich, daß die sterischen Spannungen in den Polymeren dieser Substanzen stets kleiner sein müßten als in

den Polymeren der 1,1-Isomeren. Zwar weisen elektrophoretische Berechnungen darauf hin, daß die Doppelbindungen der 1,2-disubstituierten Äthylene stärker resonanzstabilisiert sind als diejenigen der Vinylidenverbindungen, doch dürfte der Effekt kaum ausreichen, um in allen Fällen die «Ceiling»-Temperatur genügend herabzusetzen. In diesem Zusammenhang ist auch zu bemerken, daß zwar eine Polymerisation des Stilbens bisher nie beschrieben wurde, das Polymere aber aus Phenyldiazomethan hergestellt werden kann⁵¹ und daher kaum besonders instabil sein dürfte.

Die schlechte Polymerisierbarkeit dieser Monomeren muß folglich eine kinetische Ursache haben, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit muß gegenüber den Abbruchs- und Übertragungsgeschwindigkeiten stark herabgesetzt sein. Untersuchungen von JOSHI⁵² über die Polymerisationskinetik des Maleinsäureanhydrids bestätigen diese Vermutung, soweit eine solche zyklische Verbindung hier als Beispiel noch zulässig ist. Eine ausführlichere Diskussion der kinetischen Aspekte wird später erfolgen.

4.3.4. Höher-substituierte Äthylenderivate

Die tri- und tetrasubstituierten Äthylenderivate können, mit Ausnahme der Fluorverbindungen, ebenfalls nicht polymerisiert werden. Die bei den disubstituierten Derivaten entwickelten Vorstellungen gelten sinngemäß auch hier. Vor allem ist für die meisten dieser Monomeren eine sehr kleine Polymerisationswärme zu erwarten, da die sterischen Spannungen, die schon bei den polymeren Vinylidenverbindungen auftreten, bei Einführung weiterer Substituenten rasch ins Unermeßliche wachsen müssen.

4.3.5. Beziehungen zwischen Struktur und kinetischem Verhalten

Die Unfähigkeit der 1,2-disubstituierten Äthylenderivate, nach einem der üblichen Mechanismen zu polymerisieren, wurde bisher stets mit dem Auftreten starker sterischer Hinderung zwischen den β -ständigen Substituenten des Monomeren und des Polymeren während der Reaktion erklärt⁵³. Diese Hinderung, die im aktivierten Komplex auftritt und vor allem die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante erniedrigt, darf nicht mit den früher erwähnten Spannungen im fertig gebildeten Polymermolekül, welche hauptsächlich das Polymerisationsgleichgewicht beeinflussen, verwechselt werden.

Dieser sterische Effekt zeigt sich deutlich bei zahlreichen Kopolymerisationen^{54, 55}. Er dürfte aber im

⁵¹ C. E. BAWN, E. LEDWITH und P. MATTHIES, *J. Polymer Sci.* 33 (1958) 21.

⁵² R. M. JOSHI, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 33.

⁵³ T. ALFREY jr. und L. J. YOUNG in *High Polymers*, XVIII: *Copolymerisation*, Interscience, New York 1964, S. 75.

⁵⁴ R. KITAMURA, M. URATA und T. TAKEUCHI, *J. Appl. Polymer Sci.* 9 (1965) 1669.

⁵⁵ L. J. YOUNG, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 411.

Gegensatz zu bisherigen Vorstellungen für das beobachtete Polymerisationsverhalten der 1,2-disubstituierten Äthylene kaum allein verantwortlich sein. Als mindestens ebenso wichtig sollte sich die durch die verschiedene Art der Substitution bedingte Änderung der Reaktivität der Doppelbindung erweisen.

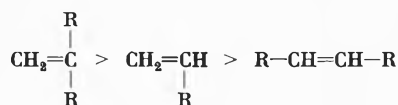
Nach Gl. (6) wird die Fähigkeit eines Monomeren, Hochpolymere zu bilden, durch das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis des Wachstums zum Abbruch bzw. zur Übertragung bestimmt. Es ist nun einleuchtend, anzunehmen, daß die Wachstumskonstante mit der Reaktivität des Monomeren und mit derjenigen des aktiven Kettenendes wächst, während die Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchs- und Übertragungsreaktionen nur von der Reaktivität des aktiven Polymeren bestimmt werden. Da sich der Einfluß der letzteren herauskürzt, ist ein enger Zusammenhang zwischen der Fähigkeit des Monomeren, Hochpolymere zu bilden, und seiner Reaktionsfähigkeit zu erwarten.

Diese stark vereinfachende Vorstellung liefert bemerkenswerterweise ein sehr gutes Kriterium für die kinetische Fähigkeit zu polymerisieren und erweist sich damit im wesentlichen als zutreffend*. Die Reaktivität des Monomeren kann mit Hilfe des Index der «Freien Valenz» (FV)⁵⁶ des reaktionsfähigsten C-Atoms charakterisiert werden. Da das Äthylen selbst nur noch schlecht nach den einfachen radikalischen oder ionischen Mechanismen polymerisiert, dürfte sein Reaktivitätsindex (FV = 0,732) etwa den kritischen Grenzwerten entsprechen. Die in Tabelle 8 zusammengestellten Bei-

Tabelle 8. Größter Index der freien Valenz von Monomeren (Parameter: $h_N = 2$, $k_{CN} = 2^{56}$; $h_{Cl} = 2$, $k_{CCl} = 0,4^{57}$; induktiver Parameter: $h_{Co} = 0,1$ h_X)

R	$\begin{array}{c} R \\ \\ CH_2=C \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} CH=CH \\ \quad \\ R \quad R \end{array}$
Phenyl-	0,889	0,821	0,481
-C≡N	0,897	0,819	0,517
-Cl	0,758	0,743	0,614

spiele zeigen, daß in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung die 1,2-disubstituierten Äthylene nicht mehr polymerisierbar sein sollten und die Polymerisierbarkeit mit der Substitutionsart in folgender Weise abfallen müßte



* Eine eingehendere theoretische Begründung wird später an anderer Stelle erfolgen.

⁵⁶ H. LÜSSI, Zur theoretischen Deutung des Q, e-Schemas von Alfrey und Price, *Makromol. Chem.*, in Veröffentlichung.

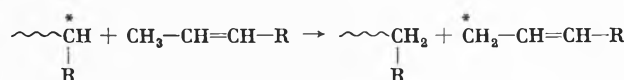
⁵⁷ A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York 1962, S. 135.

Auf dieser Basis läßt sich die dominierende Bedeutung der Art der Substitution für die Polymerisierbarkeit verstehen. Daneben ist der Einfluß der Natur der Substituenten selbst von sekundärer Bedeutung. Er bestimmt aber, wie schon lange bekannt und theoretisch verständlich, den bevorzugten Polymerisationsmechanismus.

Schließlich seien noch drei Spezialfälle kurz besprochen: Infolge ihrer Kleinheit geben Fluoratom zu keiner merklichen sterischen Hinderung Anlaß. Da zudem auf Grund ihrer hohen Elektronegativität nur schwache Mesomerie mit der Doppelbindung eintritt, lassen sich auch Tetrafluoräthylen und Trifluorvinylverbindungen polymerisieren.

1,2-Disubstituierte Äthylene, deren Substituenten unter Bildung eines Fünferinges miteinander verknüpft sind, lassen sich viel besser polymerisieren als die offenkettigen Analoga. Die Ursache dafür beruht zu einem großen Teil auf der Verminderung der Ringspannung bei der Polymerisation, die nicht nur die Polymerisationswärme heraufsetzt, sondern nach EVANS, GERGELY und SEAMAN⁵⁸ gleichzeitig die Aktivierungsenergie erniedrigt. Dieser Fall liegt beim Maleinsäureanhydrid⁵², dem Maleinsäureimid⁵⁹, dem Vinylencarbonat^{60, 61} und dem Acenaphtylen³⁵ vor.

Methyl- und höhere Alkylgruppen geben, wenn sie zu einem zweiten Substituenten in β -Stellung stehen, zu starker Kettenübertragung Anlaß. Dies hängt, wie aus den in Tabelle 9 zusammengestellten Beispielen hervorgeht, offensichtlich mit dem bei diesem Vorgang freierwerdenden erheblichen Delokalisierungsenergiegewinn zusammen.



Als Beispiel sei das β -Methylstyrol erwähnt, das bei der anionischen Polymerisation Kettenübertragung be-

Tabelle 9.
Delokalisierungsenergiegewinn bei Kettenübertragung

Monomer	ADE (in β)
Äthylen	0
Propylen	+ 0,8284
Butadien	- 0,4720
Isopren	- 0,0740
Pentadien-1,3	+ 0,1636
Pentadien-1,4	+ 1,4640
Styrol	- 0,4244
α -Methylstyrol	+ 0,0450
β -Methylstyrol	+ 0,2398
p -Methylstyrol	+ 0,0450

⁵⁸ M. G. EVANS, J. GERGELY und E. C. SEAMAN, *J. Polymer Sci.* 3 (1948) 866.

⁵⁹ R. M. JOSHI, *Makromol. Chem.* 62 (1963) 140.

⁶⁰ M. S. NEWMAN und R. W. ADDOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1263, 77 (1955) 3789.

⁶¹ G. SMETS und K. HAYASHI, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 257.

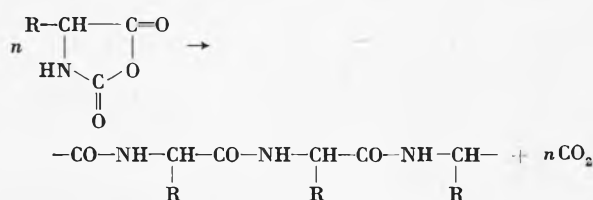
wirkt⁶², während das α -Isomere und das Styrol selbst, wie erwähnt, «lebende» Polymere bilden. Die Tatsache, daß Allylverbindungen bei der radikalischen Polymerisation nur Oligomere liefern, besitzt eine ähnliche Ursache⁶³.

5. Sonderfälle

Im folgenden sollen einige Polymerisationen erwähnt werden, die sich nicht ohne weiteres in die bisherige Klassifizierung einfügen und auf Grund ihrer Besonderheiten von Interesse sind.

5.1. Leuchs' Anhydride

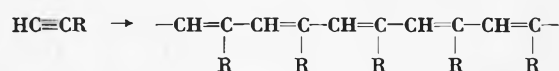
Die inneren Anhydride von N-Carboxy- α -amino-säuren können durch Zusatz von Basen zu Polypeptiden polymerisiert werden⁶⁴.



Dabei wird pro Grundbaustein ein Molekül Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt. Das Entweichen dieses Gases bewirkt, daß sich hier, im Gegensatz zu anderen Fünfringpolymerisationen, das Polymerisationsgleichgewicht nicht bemerkbar macht, und der Vorgang läuft bis zu hohen Umsätzen ab.

5.2. Acetylderivate

Acetylderivate lassen sich prinzipiell, analog zu den Vinylverbindungen, über ihre Dreifachbindung polymerisieren.



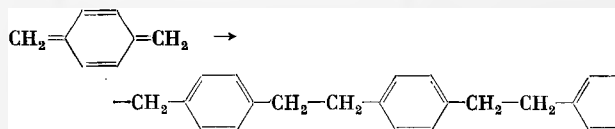
Die dabei erhaltenen Produkte besitzen aber nur ein geringes Molekulargewicht oder stellen unlösliche und unschmelzbare Körper dar (vgl. ⁶⁵ und weitere Literatur dort). Hierfür kommen sicher verschiedene Ursachen in Frage, wie die beobachteten Zyklisierungen und Nebenreaktionen an den gebildeten, sehr reaktiven Polyketten.

5.3. Aromaten und Chinodimethane

Polymerisationen aromatischer Ringsysteme unter Öffnung eines Teils ihrer delokalisierten Doppelbindungen lassen sich nicht durchführen. Allein schon der damit

verbundene Verlust an Resonanzenergie würde den Vorgang endotherm und dadurch thermodynamisch unmöglich werden lassen.

Umgekehrt sind aber Polymerisationen, die zur Neubildung aromatischer Systeme führen, energetisch außerordentlich begünstigt. Dieser Fall tritt bei der Polymerisation der Chinodimethane⁶⁶ ein.



Solche Monomere sind im Einklang mit theoretischen Berechnungen von COULSON und Mitarbeitern⁶⁷ tatsächlich äußerst reaktionsfähig. Sie polymerisieren schon bei -78°C in Lösung spontan und konnten unter keinen Umständen als reine Substanzen isoliert werden.

6. Schlußfolgerung

Zum Schluß sollen noch kurz die Maßnahmen diskutiert werden, die ergriffen werden können, um die Polymerisation bisher nicht polymerisierbarer Monomere zu erreichen.

Da in praktisch allen Fällen die Polymerisation exotherm und die Dichte des Polymeren höher als diejenige des Monomeren ist, lassen sich die Polymerisationsgleichgewichte durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Drucks nach der Polymerseite hin verschieben. So läßt sich, wie gesagt, α -Methylstyrol bei Normaldruck nur unterhalb seiner «Ceiling»-Temperatur (61°C) polymerisieren. Durch Erhöhung des Drucks auf 6480 at wird aber seine «Ceiling»-Temperatur auf 171°C erhöht, so daß dann eine Polymerisation auch bei höherer Temperatur möglich wird⁶⁸.

Die so erzielbaren Effekte reichen aber nicht aus, um Polymerisationen, die thermodynamisch sehr ungünstig liegen, zu erzwingen. So kann z.B. Diphenyläthylen trotz seiner hohen Reaktivität weder bei -200°C ⁴⁷, noch bei 10000 at polymerisiert werden⁶⁹. Die Möglichkeiten, thermodynamisch ungünstige Polymerisationen doch noch zu erzwingen, beschränken sich daher auf Grenzfälle.

Bedeutend günstiger ist die Situation bei den nur aus kinetischen Gründen nicht polymerisierbaren Monomeren, wie den meisten 1,2-disubstituierten Äthylderivaten. Hier gibt es kein Gesetz, das, wie in obigem Fall der zweite Hauptsatz, den Vorgang verbietet. Die aufgezeigten Zusammenhänge lassen lediglich das bei den einfachen radikalischen und ionischen Polymerisa-

⁶² D. N. BATTACHARYYA, C. L. LEE, J. SMID und M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 533.

⁶³ R. C. LAIBLE, *Chem. Rev.* 58 (1958) 807.

⁶⁴ M. SZWARC, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.* 4 (1965) 1.

⁶⁵ B. J. McNULTY, *Polymer* 7 (1966) 275.

⁶⁶ L. A. ERREDE und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4952, 82 (1960) 436, 5218, 5224, 83 (1961) 949; *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 253.

⁶⁷ C. A. COULSON und Mitarbeiter, *Disc. Faraday Soc.* 2 (1947) 9, 36.

⁶⁸ J. G. KILROE und K. E. WEALE, *J. Chem. Soc.* (1960) 3849.

⁶⁹ R. H. SAPIRO, R. P. LINSTAD und D. M. NEWITT, *J. Chem. Soc.* (1937) 1784.

tionen gefundene Verhalten verstehen, schließen aber die Möglichkeit der Polymerisation nach anderen Mechanismen nicht aus.

Nach Tabelle 9 ist z.B. zu erwarten, daß Propylen weder radikalisch noch ionisch Hochpolymere bilden wird. Obwohl die Versuche dies bestätigen, erlauben Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typus doch die Herstellung makromolekularer Polypropylene, die heute erhebliche praktische Bedeutung besitzen. Allerdings ist bisher noch keine Methode bekannt, welche es erlauben

würde, solche hochwirksamen Katalysatorsysteme zielsicher aufzufinden. Es ist aber zu erwarten, daß mit dem besseren Einblick in die Wirkungsweise der Ziegler-Natta-Katalysatoren und mit zunehmendem Verständnis der Gegenion- und Lösungsmittel-Effekte bei der ionischen Polymerisation diese Lücke ebenfalls geschlossen wird.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER möchte ich auch an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen und Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.