

## Präparative Makromolekulare Chemie

Am 6. und 7. Juni 1974 hielt der Schweizerische Chemiker-Verband in Interlaken, dem herrlich zwischen zwei Seen im Berner Oberland gelegenen Kurort, sein

### 5. Internationales Makromolekulares Symposium

ab.\* 20 geladene Referenten sprachen zum obengenannten Thema. Die Vorträge waren nach ihrem Inhalt in fünf Gruppen aufgeteilt und folgenden Teilgebieten gewidmet:

Allgemeines	(4 Vorträge)
Biosynthese	(3 Vorträge)
Fasern	(4 Vorträge)
Elastomere	(4 Vorträge)
Kunststoffe	(5 Vorträge)

Fachlich war das Symposium durch ein Wissenschaftliches Komitee vorbereitet worden, dem folgende Herren angehörten: Prof. Dr. H. Batzer, Basel (Vorsitzender); Prof. Dr. F. Held, Pfäffikon; Prof. Dr. H. Hopff, Küsnacht; Prof. Dr. P. Pino, Zürich, und Dr. J. Druey, Basel.

Die Redaktion der *Chimia* freut sich, den Lesern der Zeitschrift in diesem Heft sechzehn der gehaltenen Vorträge in ungekürzter Fassung und vier wenigstens als Kurzreferate vorlegen zu können.

\* Siehe auch den «Tagungsbericht» auf S. 589 dieses Heftes.



### I Allgemeines

## Einige Entwicklungslinien in der Polymerchemie

Von R. C. Schulz\*

### Summary

Some topical problems from the field of preparative polymer chemistry are described as a result of preceding development stages and their reciprocal relations are discussed.

Polycondensation and polymerization products are developing towards a higher order of the macromolecules. This may refer to

\* Prof. Dr. Rolf C. Schulz  
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
Alexanderstraße 24  
D-61 Darmstadt

more regular arrangements of the basic units (i.e. sequences of linkage) or of the comonomers. It is shown which fundamental possibilities exist today. A more regular structure as to number and length of side chains, network, pore size, and pore distribution is intended also with crosslinked polymers. Concerning polyadditions it is attempted to obtain new polymers with specific properties by varying the basic materials and experimental technique. The application of other addition reactions results in new types of polymers. Apart from these classical polyreactions there are, however, numerous new polyreactions leading to the formation of macromolecules by completely different mechanisms. The following examples are

discussed: Polymers by photocyclo-addition, metathese-reaction, oxydative coupling, N-alkylation, and Wittig reaction.

The second paragraph is to show how different polymers with specific functional groups are evolving from the basic conception of ion-exchange resins. These polymers may be classified under the notions: "Polymer reagents", "polymer catalysts", "polymer complexing agents", "enzyme resins", and "affinity resins". The reactivity of certain polymers opens them new applications out of which only the medical/pharmaceutical sector is mentioned here. This may roughly be classified into polymers as surgical or orthopaedic materials, pharmaceutical agents, and galenics.

### Einleitung

Die folgenden Ausführungen stellen einen Versuch dar, anhand einiger ausgewählter Beispiele den derzeitigen Stand der Polymerchemie skizzenhaft zu umreißen. Um deutlich zu machen, wie sich im Laufe der letzten Jahre die Problemstellungen verschoben, neue Gesichtspunkte auftauchten oder allgemeinere Prinzipien erkennbar wurden, sollen augenblicklich im Vordergrund stehende Schwerpunkte als Ergebnis vorausgegangener Entwicklungsstufen dargestellt werden. Es erscheint daher zweckmäßig, an altbekannte Vorstellungen, Begriffe und Methoden anzuknüpfen, jedoch ohne einen historischen Rückblick zu versuchen. Entsprechend dem Generalthema des vom Schweizerischen Chemiker-Verband organisierten 5. Internationalen Makromolekularen Symposiums beschränkt sich die Darstellung auf die Aspekte der präparativen Makromolekularen Chemie\*. Die Einzelthemen sind so ausgewählt, daß sie einerseits Bezug zu den anderen Vorträgen des Programms haben und möglichst deren inneren Zusammenhang verdeutlichen, andererseits aber inhaltlich nicht zu Überschneidungen führen. Im 1. Teil des Vortrags sollen alte und neue Methoden zum Aufbau von Makromolekülen behandelt werden, der 2. Teil ist solchen Polymeren gewidmet, die infolge besonderer Reaktionsfähigkeit neue Anwendungsgebiete erschlossen haben. Wegen der besonderen Bedeutung soll schließlich noch kurz auf die Einsatzmöglichkeiten von Polymeren im medizinisch-pharmakologischen Bereich eingegangen werden.

### 1 Polyreaktionen

Nach dem derzeitigen Sprachgebrauch bezeichnet man die Gesamtheit aller Reaktionen, die zur Bildung von Polymeren führen, als «Polyreaktionen», und zwar ganz unabhängig vom *Reaktionsmechanismus*. Bezüglich des Mechanismus unterscheidet man zwischen Stufenreaktionen und Kettenreaktionen. Im folgenden sollen der üblichen Einteilung folgend der Reihe nach die Polykondensationen, Polymerisationen und Polyadditionen besprochen werden; diese drei Aufbaureaktionen könnte man als die *klassischen Polyreaktionen* bezeichnen. Anschließend sollen einige *neue* Polyreaktionen geschildert werden, die auf anderen chemischen Reaktionen beruhen als die klassischen Polyreaktionen; dem Mechanis-

mus nach sind sie fast alle den Stufenreaktionen zuzuzählen.

#### a) Polykondensationen

Die Polykondensationen gehören zu den ältesten Darstellungsmethoden für Makromoleküle und spielen auch heute noch eine überragende Rolle in der Technik; dem Mechanismus nach handelt es sich um Stufenreaktionen. Nach dem Bau der Makromoleküle kann man zwei große Gruppen unterscheiden, nämlich die linearen Polykondensate (wichtigste Beispiele: Polyester und Polyamide) und die vernetzten Polykondensate (wichtigste Beispiele: Phenol-Formaldehyd-, Phenol-Melamin-Harze, Epoxidharze).

Im Bereich der Polyester, Polyamide und Epoxidharze lag der Schwerpunkt der Entwicklung auf der Synthese neuer Ausgangsstoffe, auf der Verbesserung bekannter Synthesen, in der Anpassung der Syntheseverfahren an die sich laufend verändernde Rohstofflage und schließlich auch in der Optimierung der technischen Verfahrensschritte. Gerade durch Variation in den Komponenten sind erhebliche Fortschritte bezüglich der Anpassung der Eigenschaftskombinationen an gezielte Einsatzgebiete erreicht worden. In der Entwicklung zeichnen sich deutlich zwei Trends ab, nämlich die Herstellung

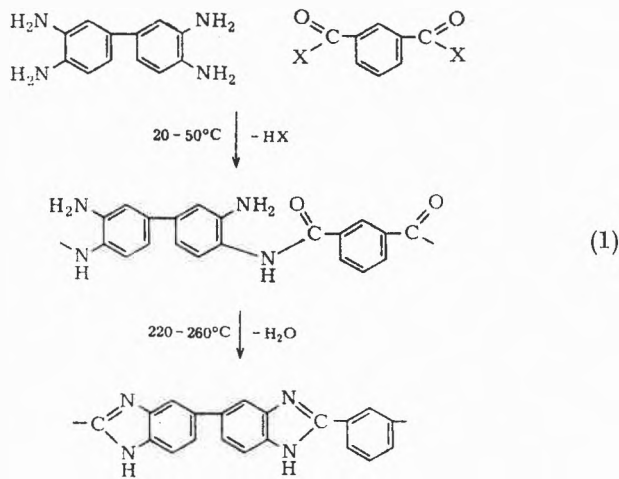
1. mehrsträngiger Polymerketten und
2. sequenzierter Polykondensate.

a1 *Makromoleküle mit mehrsträngigen Polymerketten* stehen ihrem Molekülaufbau nach etwa zwischen den linearen und den verzweigten Polymeren. Wie leicht einzusehen, ist bei band- oder leiterartigen Molekülstrukturen die Kettenbeweglichkeit erheblich eingeschränkt, was sich selbstverständlich auf die physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Erweichungsbereiche, Glas-temperaturen usw. auswirkt. Außerdem müssen bei Leitern mindestens zwei Bindungen gespalten werden, um einen Kettenabbau zu bewirken<sup>2</sup>. Daher ließen solche Polymere gute thermische Beständigkeit erwarten. Allerdings stießen die Versuche zur Herstellung derartiger Molekülstrukturen zunächst auf große Schwierigkeiten.

Lange Zeit galt als uneingeschränktes Prinzip der Polymerchemie, daß bifunktionelle Ausgangsstoffe zu linearen Makromolekülen, tri- oder tetrafunktionelle zwangsläufig zur Vernetzung führen. Durch Arbeiten von Marvel<sup>3</sup> wurde erstmals gezeigt, daß dieser Grundsatz nicht allgemein gilt und man bei geeigneter Wahl auch mehrfunktionelle Komponenten zu linearen aber versteiften Polykondensaten umsetzen kann und dadurch temperaturbeständige Polymere erhält.

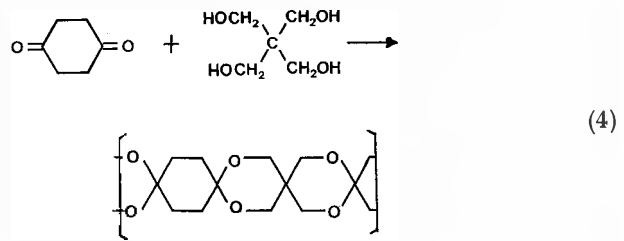
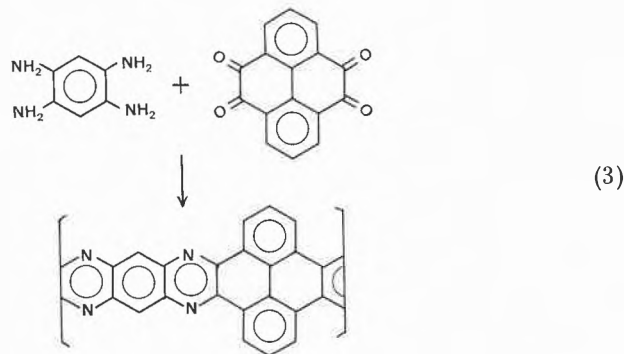
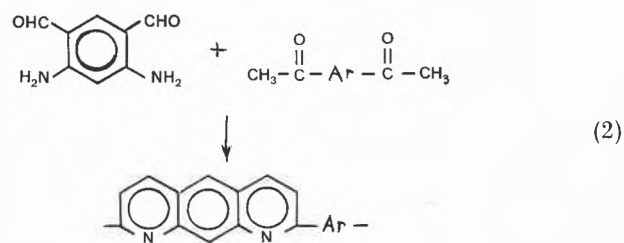
Nachdem dieses Prinzip erkannt war, setzte eine lebhaftere Forschungstätigkeit in dieser Richtung ein und führte zu einer Vielzahl neuer Polykondensate mit anellierte Ringssystemen oder Heteroaromaten als Bestandteile der Hauptkette.

\* Auf eine andere Betrachtung von Flory<sup>1</sup> über den Stand der makromolekularen Wissenschaft sei hingewiesen.



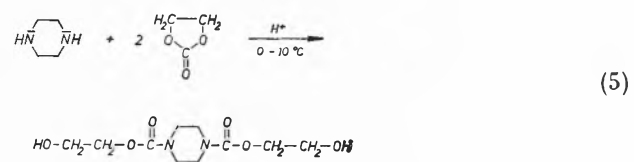
Viele dieser Polymeren haben sehr gute Temperaturbeständigkeit. Es ist nicht möglich, auf die große Zahl von Polymeren einzugehen, die nach diesem Schema aufgebaut wurden<sup>4</sup>. Zur Erläuterung des Prinzips sei auf neueste Arbeiten von Stille<sup>5</sup> hingewiesen, in denen die Polyfunktionalität der Ausgangsstoffe und die bandartige Struktur der Polymeren besonders deutlich wird. Ein ganz anderer Typ von bandartigen Polykondensaten, nämlich die von Bailey<sup>6</sup> studierten Spiropolymeren, sollen hier nur kurz erwähnt werden.

a2 *Sequenzierte Polykondensate.* Das übliche Verfahren, um Copolykondensate herzustellen, besteht, ähnlich wie bei den Copolymerisationen, darin, mit entsprechenden Mischungen der verschiedenen Ausgangskomponenten in üblicher Weise die Polykondensation durchzuführen. Dem molekularen Aufbau nach sind die entstehenden Produkte als statistische Copolymere zu bezeichnen. Es ist selbstverständlich, daß regelmäßig gebaute Copoly-



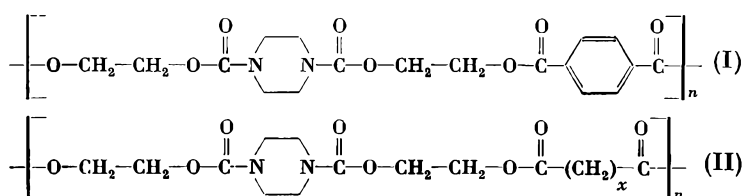
kondensate, in denen die verschiedenen Grundbausteine in regelmäßiger Folge aneinandergelinkt sind, wesentlich andere Eigenschaften haben können. Die überzeugendsten Beispiele liefert uns die Natur in der Mannigfaltigkeit der Proteine mit ihren wohldefinierten Aminosäuresequenzen. Von dieser Seite kam wohl auch der Anstoß zur Suche nach effektiven Methoden, um derartige sequenzierte Polymere aufzubauen. Einen Durchbruch in dieser Richtung stellte die von Merrifield<sup>7</sup> eingeführte schrittweise Verknüpfung von Aminosäuren an festen polymeren Trägern dar. Dieses Prinzip hat sich innerhalb bestimmter Grenzen hervorragend bewährt und wurde bald mit einigen Varianten auch zum Aufbau anderer Polykondensate mit definierter Folge von verschiedenen Grundbausteinen eingesetzt (z.B. bei Polynukleotidsynthesen).

In allen diesen Fällen handelt es sich aber um eine Sequenzierung der Grundbausteine; d.h. verschiedene Monomerbausteine sind in bestimmter Reihenfolge über gleichartige Bindungen verknüpft. Bei Polykondensaten, wie bei allen Heterokettenpolymeren, ist aber (im Gegensatz zu den Isokettenpolymeren, deren Hauptketten nur C-C-Bindungen enthalten) auch eine Sequenzierung nach den Bindungsarten der Grundbausteine möglich, d.h. also ein regelmäßiger Wechsel zwischen z.B. Ester- und Amidbindungen. In neuerer Zeit widmet man solchen Polykondensaten wachsende Aufmerksamkeit. Prinzipiell geht man dabei immer so vor, daß die eine der beiden Bindungsarten schon in den Ausgangsstoffen vorgegeben ist und durch die Polykondensation die andere Kettenbindung geknüpft wird. Auf diese Weise kann man grundsätzlich beliebige Folgen von Amid-, Ester-, Äther- usw. -gruppen herstellen. Eine wichtige Bedingung ist allerdings, daß durch die Polyreaktion die in den Monomeren vorgegebenen Bindungen nicht verändert werden und z. B. keine Umesterungen, Umamidierungen, allgemein keine sogenannten Transreaktionen eintreten. Da im Rahmen dieses Symposiums von anderen Autoren<sup>8</sup> über sequenzierte Polykondensate berichtet wird, soll hier nur ein Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis erwähnt werden<sup>9</sup>. Durch Umsetzung von Pi-



perazin mit Äthylencarbonat unter sehr milden Bedingungen erhält man ein Diol, das zwei Urethangruppen enthält.

Dieses kann nun nach den üblichen Verfahren in der Schmelze in Lösung oder auch an Grenzflächen mit Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäuredichloriden umgesetzt werden. Man erhält Polyester-Urethane folgenden Typs:



Dieses Beispiel sollte nur das Prinzip veranschaulichen, das in vieler Hinsicht Variationen erlaubt.

### b) Polymerisationen

Bei dieser Polyreaktion, die nach einem Kettenmechanismus verläuft, ist die Entwicklung über viele Jahrzehnte hindurch im wesentlichen gekennzeichnet durch die Suche nach neuen Monomeren oder der Verbesserung bekannter Syntheseverfahren sowie durch das Studium der Initiatoren und der Elementarschritte. Ausgehend von den Erkenntnissen über radikalische Initiatoren, wurden die Redoxsysteme<sup>10</sup> entwickelt, die methodisch einen großen Fortschritt brachten. Parallel dazu wurden die kationischen<sup>11</sup> und anionischen Katalysatoren erforscht.

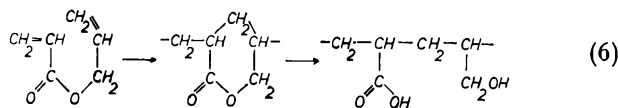
Als besonderer Markstein ist hier zu nennen die von Szwarc<sup>12</sup> entdeckte anionische Polymerisation, die zu sogenannten «lebenden Polymeren» führt. Diese Initiatoren sind nicht nur Gegenstand intensiver Grundlagenforschung, sondern haben auch sehr schnell Eingang in die Technik gefunden. Interessante neue Varianten in der Anwendungsform der Alkalimetallinitiatoren sind der Einsatz von z. B. Kalium-Graphit oder Alkali-Kronenäther-Cryptate<sup>13</sup>. Die dritte sehr wichtige Gruppe von Initiatoren sind die Mischkatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ<sup>14</sup>. Hier sind viele Kombinationen mit teilweise sehr spezifischen Wirkungen möglich. Da anderenorts detaillierte Übersichts- und Fortschrittsberichte zu diesem Thema existieren, kann hier auf eine weitere Behandlung verzichtet werden.

Drei Problemstellungen im Zusammenhang mit Polymerisationsreaktionen verdienen besondere Erwähnung: geordnete Copolymerisation, regelmäßige Netzwerkstrukturen und Polymerisationen orientierter Monomere.

b1 *Geordnete Copolymere.* Copolymere spielen seit jeher eine ganz hervorragende Rolle bei der praktischen Verwendung der Polymeren. Lange Zeit hat man sich bei der Herstellung an die Möglichkeiten gehalten, die durch

die spezifischen Reaktivitäten, ausgedrückt durch die Copolymerisationsparameter der jeweiligen Monomerepaare, gegeben waren; d. h. man bewegte sich im Rahmen des Q-e-Schemas. Als man erkannte, daß die Eigenschaften der Copolymeren aber nicht nur von der Bruttoszusammensetzung, sondern u. U. auch sehr wesentlich von der Aufeinanderfolge der Grundbausteine abhängen, setzte eine systematische Suche ein, nach Wegen, um unter Umgehung der Reaktivitätsparameter Copolymere mit geordneter Struktur, d. h. mit bestimmten regelmäßigen Sequenzen, herzustellen; z. B. alternierende 1:1- oder 2:1-hopolymere, oder allgemeiner Copolymere, in denen die Grundbausteine nach einem bestimmten Verteilungsmuster angeordnet sind. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens lassen sich drei grundsätzliche Möglichkeiten erkennen.

- (i) In einem zunächst statistischen Copolymeren werden durch nachfolgende Reaktionen die Grundbausteine durch Platzwechsellvorgänge so umgeordnet, daß es zu einer gleichmäßigeren Verteilung kommt; selbstverständlich ist dieses Verfahren nicht auf Polyvinylverbindungen anwendbar, sondern nur auf Heterokettenpolymere, wie z. B. Polyacetale<sup>15</sup> oder Polyester.
- (ii) Durch Verwendung besonderer Initiatoren, die offenbar an das wachsende Kettenende in bestimmter Weise komplexiert sind, gelingt es, aus einem vorgelegten Monomergemisch die einzelnen Monomeren in regelmäßigem Wechsel anzulagern. Das gilt u. U. auch für die Herstellung alternierender Stereocopolymerer<sup>16</sup>.
- (iii) Die beteiligten Monomeren werden vor Eintritt in die Polymerisationsreaktion in einen bestimmten stöchiometrischen und/oder räumlichen Kontakt gebracht, so daß beide Monomere als Ganzes in die Wachstumsreaktion eintreten und damit zwangsläufig in einem bestimmten Monomerverhältnis und einer definierten Anordnung in das Makromolekül eingebaut werden. Die Verknüpfung der beiden Monomeren vor der Polyreaktion kann auf verschiedene Weise erfolgen:
  1. Durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung. Sind die betreffenden Monomeren von sich aus nicht befähigt zur Komplexbildung, so kann man durch Zusatz von Verbindungen, die selbst nicht polymerisieren und auch nicht Initiatoren sind, die Komplexbildung des Monomerenpaares begünstigen. Nach dem Wachstumsschritt wird dieser Hilfsstoff wieder freigesetzt. Ausgehend von diesem Gedanken, hat Gaylord<sup>17</sup> eine große Zahl von neuartigen Copolymerisationen studiert.
  2. Die beiden Monomere werden zunächst kovalent verknüpft, und nach der Polymerisation wird diese Verknüpfung gegebenenfalls wieder gelöst.

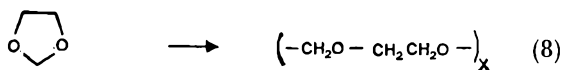
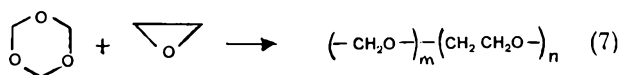


Da die erstgenannten Möglichkeiten an anderer Stelle behandelt werden, soll im folgenden das letztgenannte Prinzip, nämlich die hauptvalenzmäßige Verknüpfung der beteiligten Monomeren, an je einem Beispiel aus dem Bereich der Vinylpolymerisation und der ringöffnenden Polymerisation geschildert werden.

Wie die Copolymerisationsparameter zeigen, bilden Acrylsäure und Allylalkohol statistische Copolymere. Verknüpft man beide Komponenten durch Veresterung, so bildet dieses Vinylmonomere durch Cyclopolymerisation<sup>18</sup> ein Polymerisat, das nach Verseifung ein 1:1-Acrylsäure-Allylalkohol-Copolymeres ergibt [siehe Gleichung (6)].

Sicher ist diese Arbeitsweise nur auf ausgewählte Fälle beschränkt; sie kann aber u. U. ein brauchbarer Weg sein, um die durch die Copolymerisationsparameter gegebenen Grenzen zu überschreiten.

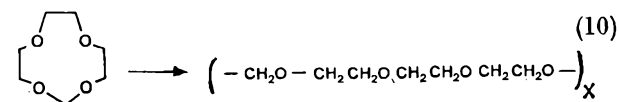
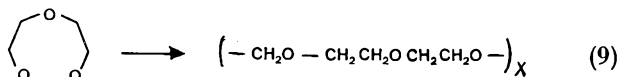
Der gleiche Grundgedanke läßt sich auch auf ringöffnende Polymerisationen übertragen. Copolymerisiert man  $\text{CH}_2\text{O}$  in Form von Trioxan mit Äthylenglykol in Form von Äthylenoxid, so erhält man statistische Copolymere aus Methylen- und Äthylenoxid-Grundbausteinen. Stellt man aber zunächst eine monomere Verbindung her, die diese beiden Grundbausteine im Verhältnis 1:1 enthält, wie in Dioxolan, so ergibt die ringöffnende Polymerisation ein streng alternierendes 1:1-Copolymerisat [siehe Gleichungen (7) und (8)].



In Fortführung dieses Gedankens haben wir die Polymerisation von Trioxocan studiert, einem Monomeren, das 1 Molekül  $\text{CH}_2\text{O}$  und 2 Moleküle Äthylenoxid enthält<sup>19</sup>. In der Tat erhält man ein Copolymeres mit der Sequenz 1 Methylenoxid – 2 Äthylenoxid – Grundbausteine.

Auch die nächsthöheren Ringhomologen mit 11 und 14 Ringgliedern sind darstellbar und bilden bei der ringöffnenden Polymerisation die entsprechenden 1:3- bzw. 1:4-Copolymeren<sup>19</sup> [siehe Gleichungen (9) und (10)].\*

**b2 Vernetzung.** Vernetzte Polymere erhält man entweder durch chemische oder physikalische Behandlung linearer Polymerer oder durch statistische Copolymeri-



sation in Gegenwart einer Divinylverbindung. Hierbei entstehen immer inhomogene Netzwerke. Diese genügen für bestimmte Verwendungen nicht den Anforderungen, und man entwickelte daher Verfahren zur Gewinnung sogenannter «makroporöser Netzwerke». Die neueren Forschungen zielen darauf ab, definiert vernetzte Gellstrukturen herzustellen, d. h. makromolekulare Netzwerke mit möglichst einheitlichen Abständen der Vernetzungspunkte, der Länge der Netzbögen, der Größe und Verteilung der Poren, usw.

Eine Möglichkeit besteht z. B. darin, zunächst durch radikalische<sup>21</sup> oder anionische<sup>22</sup> Polymerisation einer Divinylverbindung hochvernetzte Mikrogele mit einer hohen lokalen Konzentration von Doppelbindungen bzw. lebenden Kettenenden herzustellen. Diese reaktiven Kolloidteilchen werden bei einer anschließenden Polymerisation einer Monovinylverbindung einpolymerisiert und stellen die Knotenpunkte des Netzwerkes dar. In diesem Zusammenhang sei auch auf Untersuchungen über definiert verzweigte Polymere, die sogenannten Kamm- und Stern-Polymeren, hingewiesen.

**b3 Polymerisation orientierter Monomere.** Obwohl die weitaus meisten radikalischen und ionischen Polymerisationen in flüssiger Phase durchgeführt werden, hat man schon seit langem versucht, die Monomeren zunächst räumlich zu fixieren und erst dann die Wachstumsreaktionen auszulösen.

Der experimentell einfachste Fall ist die Polymerisation kristalliner Monomere<sup>23, 24</sup>, mit dem Ziel, das Kettenwachstum in dem durch das Kristallgitter gegebenen Richtungen ablaufen zu lassen. Obwohl hierüber sehr viele Untersuchungen ausgeführt wurden, ist das angestrebte Ziel, nämlich auf diese Weise kristalline Polymere zu erhalten, nur in Ausnahmefällen erreicht worden.

Eine andere Möglichkeit zur Vororientierung der Monomeren besteht darin, sie als Gastmoleküle in Fremdgitter einzuschließen, z. B. in Harnstoff, Thioharnstoff<sup>25</sup> oder Perhydrotriphenylen<sup>26</sup>. Tatsächlich erhält man dabei Polymere mit besonderer Taktizität oder sogar optisch aktive Polymere<sup>27</sup>, ein überzeugendes Beispiel dafür, daß die räumlich geordnete Umgebung der Monomeren die entstehende Polymerstruktur prägen kann. Auch in das Schichtgitter anorganischer Verbindungen, wie z. B. Montmorrillonit, eingeschlossene Monomere wurden polymerisiert<sup>28</sup>. Diese Art der Polymerisation hat zwar zur Zeit noch keine praktische Bedeutung, aber anknüpfend an solche Versuche entwickelte

\* Das gleiche Prinzip wurde auch von Calderon<sup>43</sup> zur Herstellung von geordneten Copolymeren durch Metathese angewandt.

Katchalski<sup>29</sup> sehr bemerkenswerte Vorstellungen über präbiotische Synthesen von Biopolymeren.

Es gibt auch Versuche, Monomere zunächst an gelöste Polymere chemisch zu binden<sup>30</sup> oder zu assoziieren<sup>31, 32</sup> und erst, nachdem sie sich in dieser Weise in fixierten Lagen befinden, zu polymerisieren. Man konnte zeigen, daß tatsächlich in einigen Fällen Merkmale der polymeren Matrice sich auf die entstehenden Makromoleküle abbilden ließen. Man bezeichnet daher diese Art der Polymerisation als Matrizen-, Replica-<sup>33</sup> oder Template-Polymerisation<sup>34</sup>. Schließlich sei noch auf Versuche hingewiesen, Monomere in Form von mizellaren Aggregaten, als nematische Phasen oder als gespreitete Filme, zu polymerisieren<sup>35, 36</sup>.

### c) Polyadditionen

Die große Bedeutung der Polyadditionsreaktionen auf der Basis von Diisocyanaten und Diolen oder Diaminen ist wohl bekannt und braucht hier nicht betont zu werden. Diese Reaktion bietet eine ungeheure Vielfalt von seiten der Ausgangsstoffe und der Ausführungsformen. Im wesentlichen ist hier die Entwicklung auf die Erzielung neuer Eigenschaftskombinationen gerichtet sowie auf die Erschließung weiterer Einsatzgebiete.

Diese Polyadditionsreaktion regte zu Überlegungen an, ob auch andere aus der organischen Chemie bekannte Additionsreaktionen zum Aufbau von Polymeren geeignet sind. Es gibt viele Untersuchungen hierüber; obwohl einige davon zu sehr interessanten Polymeren führten, haben die meisten noch keine besondere Bedeutung erlangt. Es müssen nämlich eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein, damit der stufenweise Aufbau ungestört von Nebenreaktionen ablaufen kann; anderenfalls entstehen wegen Abbruchsreaktionen nur Oligomere. Es soll nur auf zwei Reaktionstypen hingewiesen werden.

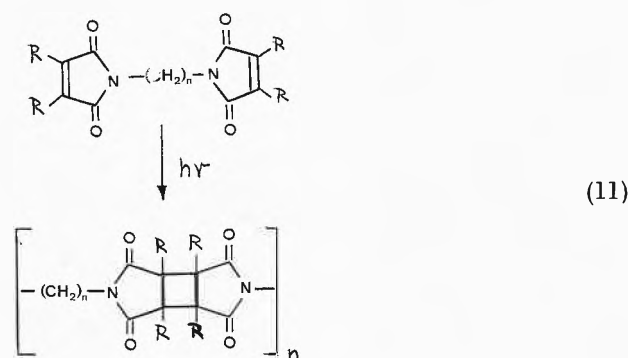
1. die dipolaren (2 + 3)-Cycloadditionen, die bei Verwendung entsprechender bifunktioneller Ausgangsverbindungen zu Polyadditionsprodukten mit 5gliedrigen Heterozyklen in der Hauptkette führten<sup>37</sup>;
2. die Anwendung der Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau von starren stäbchenförmigen Polyphenylenen<sup>38</sup>.

### d) Nichtklassische Polyreaktionen

Im Laufe der letzten Jahre sind zahlreiche zum Teil völlig andersartige Polyreaktionen beschrieben worden. Sie unterscheiden sich nach Ausgangsstoffen, Wachstumsmechanismen und Struktur der entstehenden Polymeren wesentlich von den obengenannten. Inwieweit diese Polyreaktionen breitere Anwendung erlangen und welche davon Eingang in technische Prozesse finden werden, ist im Einzelfall noch nicht zu übersehen. Trotzdem sollen einige dieser Polyreaktionen im Rahmen dieses Übersichtsberichtes erwähnt werden.

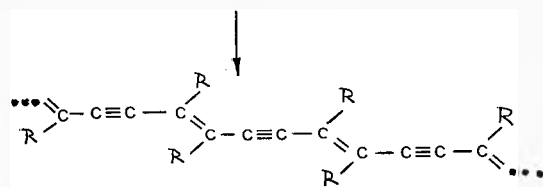
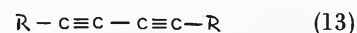
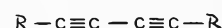
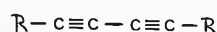
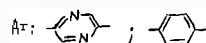
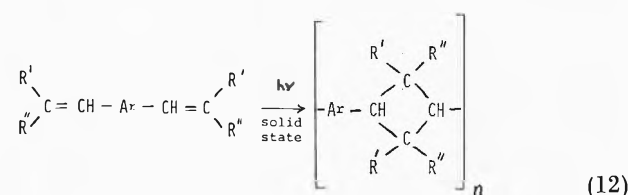
d1 *Photocycloadditionspolymerisation*. Im Gegensatz zu den obenerwähnten (2 + 4)- und (2 + 3)-Cycloadditio-

nen, die durch Wärme oder Säure-Base-Katalyse ausgelöst werden, handelt es sich bei den (2 + 2)-Cycloadditionen um photochemische Dimerisierungen, die zu 4gliedrigen Ringen führen. Die den Untersuchungen von De Schryver und Smets<sup>39</sup> zugrunde liegende niedermolekulare Modellreaktion ist die Cyclodimerisierung von Maleinimid. Geht man von Verbindungen aus, die diese Gruppierung 2 mal im Molekül enthalten, so kann die fortlaufende Dimerisierung zu Makromolekülen mit 4gliedrigen Ringen als Kettenglieder führen.



Hasegawa und Mitarbeiter<sup>40</sup> gingen von der bekannten Cyclodimerisierung von Zimtsäure aus und synthetisierten Verbindungen, die bezüglich dieser Gruppierung bifunktionell sind. Bei der Bestrahlung erhielten sie durch schrittweise (2 + 2)-Addition Polymere folgender Struktur [Gleichung (12)].

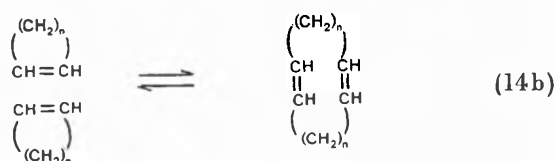
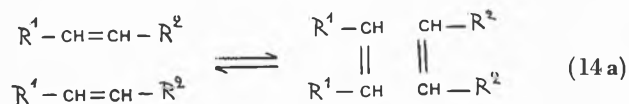
Diese Photoaddition verläuft wie die Zimtsäure-Dimerisierung nur in kristallinem Zustand, weil nur im Kristall-



gitter die sterischen Voraussetzungen zu einem solchen Ringschluß gegeben sind\*.

Eine ganz neuartige topochemische Polyreaktion, die ebenfalls nur innerhalb eines Kristalles ablaufen kann, ist die von Wegner<sup>42</sup> entdeckte Bildung von Polyenen aus bestimmten Bisacetylenen.

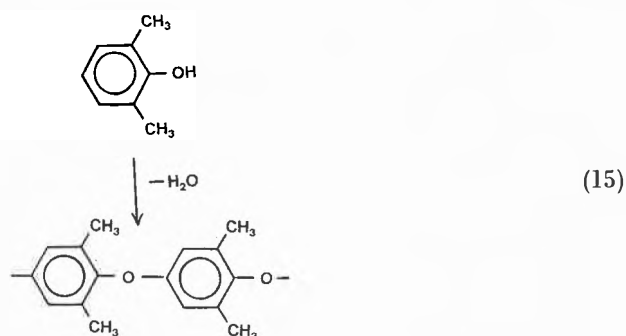
d2 *Metathese-Polymerisation*. Eine weitere neue Polyreaktion, die zwar auch von ungesättigten Verbindungen ausgeht, sich aber prinzipiell von der Vinylpolymerisation unterscheidet, beruht auf der Metathesereaktion.



Diese Reaktion besteht in einer Art Doppelbindungsdisproportionierung unter dem Einfluß bestimmter Mischkatalysatoren, die dem Ziegler-Natta-Typ nahe verwandt sind, Gl. (4a).

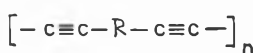
Wendet man die Metathese-Reaktion auf Cycloolefine an, so kommt es, wie Calderon et al.<sup>43</sup> und Dall'Asta<sup>44</sup> fanden, durch schrittweise Ringerweiterung zum Aufbau von Polymeren. Diese Reaktion hat schnell technische Bedeutung erlangt zur Herstellung eines neuen Synthesekautschuks<sup>45</sup>, Gl. (4b).

d3 *Polymere durch oxydative Kupplung*. Obwohl oxydative Kupplungen in der organischen Chemie lange bekannt sind, hat diese Reaktion erst spät Eingang in die Polymerchemie gefunden. Das bekannteste Beispiel für die Synthese eines Polymeren durch oxydative Kupplung ist die Herstellung von Polyphenylenoxid<sup>46</sup>. Prinzipiell könnte ein Polymeres dieser Struktur auch durch Polykondensation hergestellt werden. Es zeigt

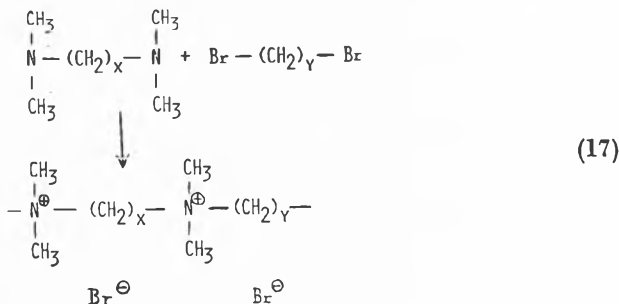


\* Einige weitere Photocycloadditionen, die zu Polymeren führen, siehe<sup>41</sup>.

sich aber, daß auf diese Weise nur geringe Polymerisationsgrade erreichbar sind. Erst durch Verwendung von basischen Cu-Komplexen als Katalysatoren und Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor unter Bildung von H<sub>2</sub>O gelang der Aufbau hochmolekularer Phenyläther. Diese Reaktion ist bezüglich der Phenole nicht sehr variabel, weil dann Nebenreaktionen in den Vordergrund treten, die Ausbeuten und Eigenschaften der Polymeren verschlechtern. Es ließ sich aber zeigen, daß die oxydative Kupplung auch bei anderen Verbindungsklassen zur Gewinnung von Polymeren dienen kann, wie z.B. bei Diacetylen oder Diaminen<sup>47</sup>.



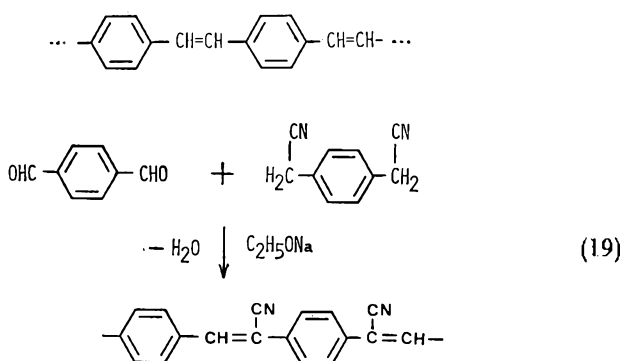
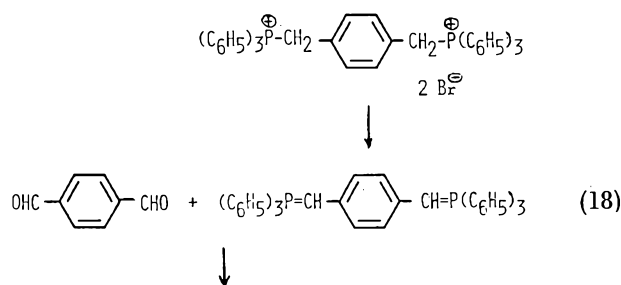
d4 *Polymere durch N-Alkylierungen*. Auch N-Alkylierungen wurden schon früh als Aufbaureaktionen für Polymere untersucht<sup>48, 49</sup>; allerdings wurden erst durch die systematischen Untersuchungen von Rembaum<sup>50</sup> Polymere nach diesem Prinzip zugänglich.



Es entstehen starke Polyelektrolyte mit interessanten Eigenschaften und vielerlei Einsatzmöglichkeiten. Kürzlich wurde über einen ausgeprägten Anti-Heparin-Effekt dieser «Jonene» berichtet, der in der Agglutination von roten Blutkörperchen besteht<sup>51</sup>. Tsuchida et al.<sup>52</sup> konnten zeigen, daß die Reaktion auch auf *p*-Xylylendichlorid und aliphatische  $\alpha, \omega$ -tert. Diamine anwendbar ist.

d5 *Polymere durch Wittig-Reaktion*. Schließlich sei noch die Anwendung der Wittig-Reaktion zum Aufbau von Polymeren erwähnt, die von Manecke und Mitarbeitern<sup>53</sup> sowie von Hörhold und Mitarbeitern<sup>54</sup> studiert wurde mit dem Ziel, Polymere mit einem konjugierten Doppelbindungssystem darzustellen. Die Polymeren wurden wegen ihrer Eigenschaft als Photohalbleiter untersucht. Die Synthese ist in Gleichung 18 beschrieben.

Ähnlich gebaute Polymere kann man auch durch eine Knoevenagel-Polykondensation erhalten.



### e) Polymerabbau

Neuerdings hat die Umkehr der Polyreaktionen, nämlich der Polymerabbau, einen neuen Akzent bekommen. Der thermische Abbau von Polymeren ist schon von Staudinger<sup>55</sup> am Beispiel des Polystyrols studiert worden mit dem Ziel der Strukturaufklärung. Diese Methode der Polymeranalyse war lange Zeit in den Hintergrund getreten, ist aber neuerdings in Verbindung mit der Thermogravimetrie, der Gaschromatographie und der Massenspektroskopie wieder zu einem sehr wirkungsvollen Hilfsmittel geworden. Außerdem wurden die Vorgänge beim thermischen, photolytischen oder mechanischen Abbau intensiv untersucht, um aus der Kenntnis der Mechanismen und Teilprozesse Maßnahmen zur Verhinderung derartiger unerwünschter Prozesse herzuleiten; diese Problemstellung läßt sich am besten umreißen mit dem Stichwort «Polymerstabilisierung». Seit kurzem ist nun ein anderer Gesichtspunkt in den Vordergrund getreten, ausgelöst durch die Probleme des Umweltschutzes; nämlich die Frage: Wie kann man Polymere gezielt abbauen, um die Spaltprodukte wieder in den Produktionsprozeß zurückzuführen oder an anderer Stelle einer sinnvollen Weiterverwendung, gegebenenfalls zur Energiegewinnung zuzuführen. Sicher steht hier die Entwicklung noch ganz am Anfang; aber das Problem dürfte unausweichlich sein, sowohl aus ökologischen wie aus ökonomischen Gründen.

### 2 Polymere mit funktionellen Gruppen

Lange Zeit standen Polymere im Mittelpunkt der Forschung, die möglichst keine funktionelle Gruppen oder nur geringe Reaktivitäten hatten, weil sie als Werkstoffe

verwendet werden sollten und daher inert gegen atmosphärische Einflüsse, Säuren, Laugen, Lösungsmittel, Licht usw. zu sein hatten. Nur sehr zögernd setzte sich der Gedanke durch, daß auch Polymere mit reaktiven Gruppen interessante Eigenschaften und Einsatzgebiete haben können. Man benutzte zwar schon früher chemische Umsetzungen an Polymeren, um neue Polymere zu gewinnen, z. B. Acetylierung von Cellulose oder Verseifung von Polyvinylacetat. Aber erst mit der systematischen Erforschung und dem Einsatz der Ionenaustauscherharze waren funktionelle Gruppen an Polymeren bestimmendes Merkmal für ihren Einsatz.

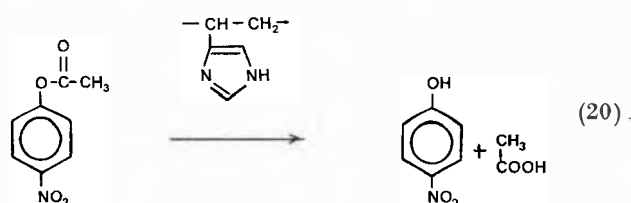
Eine nähere Behandlung der Ionenaustauscher dürfte sich hier erübrigen; sie wurden erwähnt, weil sie nach Ansicht des Referenten den Ausgangspunkt für eine neue Entwicklungslinie in der Polymerchemie darstellten. Aus ihnen entsprang nämlich der Gedanke der Redoxharze<sup>56</sup>. Bei diesen werden nicht Ionen mit dem umgebenden Medium ausgetauscht, sondern Elektronen; d. h. niedermolekulare gelöste Substrate können im Kontakt mit den funktionellen Gruppen der Polymeren oxydiert oder reduziert werden; abgesehen von der prinzipiellen Bedeutung einer solchen heterogenen Reaktion an Grenzflächen ergeben sich meist methodische Vorteile, wie z. B. kontinuierliche Reaktionsführung, leichte Trennbarkeit zwischen Substraten und Reagenzien, Regenerierbarkeit usw.

In konsequenter Fortführung dieses Prinzips wurden im Laufe der letzten Jahre verschiedene andere Reaktionen mit Hilfe reaktiver Polymerer ausgeführt, und man kann daher heute schon mit Recht von «polymeren Reagenzien» sprechen<sup>57</sup>. Es gibt z. B. polymere Reagenzien für Metallierungen, Chlorierungen, Bromierungen, Oxydationen, Wittig-Reaktionen usw.<sup>58</sup> Allerdings hat sich herausgestellt, daß in manchen Fällen die Reaktionen mit einem polymeren Reagens auch anders verlaufen können als die analoge Reaktion zwischen den entsprechenden niedermolekularen Reaktionspartnern<sup>59</sup>. Die Ursachen für diese sogenannten Polymereffekte können verschiedener Art sein; gegebenenfalls kann man sie sogar gezielt ausnutzen, um auf diese Weise Reaktionsprodukte zu erhalten, die mit niedermolekularen Reagenzien nicht oder nur auf andere Weise erhältlich sind<sup>60</sup>. Es sei aber ausdrücklich vermerkt, daß es für den praktischen Einsatz von polymeren Reagenzien nicht ausreicht, ein Polymeres mit genügend reaktiven Gruppen herzustellen. Dieses Polymeres muß auch in eine für die Verwendung in Säulen brauchbare Form gebracht werden; d. h. die funktionellen Gruppen müssen zugänglich sein, die Polymeren müssen mechanisch stabil sein, usw. In diesen Fragen berührt sich diese Entwicklung aufs engste mit den oben angedeuteten Fragen über definierte Vernetzung, poröse Gelstrukturen, geordneten Aufbau von Polymeren, Membranen mit funktionellen Gruppen, usw.

Polymere mit funktionellen Gruppen wurden aber nicht nur als polymere Reagenzien eingesetzt, sondern neuer-

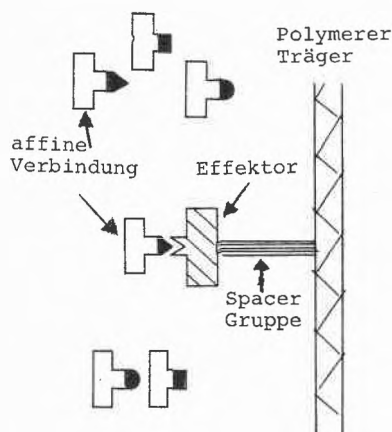


dings auch als polymere Katalysatoren. Auch hier kann man den Ausgangspunkt in den Austauschharzen sehen, die eine große Zahl saurer oder basischer Gruppen an inneren und äußeren Oberflächen von unlöslichen Polymerpartikeln tragen. Sie sind in der sauren bzw. basischen Form tatsächlich sehr wirkungsvolle Katalysatoren für Säure-Base-katalysierte Reaktionen sowohl im wäßrigen als auch teilweise im organischen Medium<sup>61</sup>. Im Laufe der letzten Jahre wurden auch einige Polymere beschrieben, die andere katalytisch wirksame Gruppen enthalten, z.B. Te, Mn, Rh, Ti in komplexer Bindung. Sie sind als spezifische polymere Katalysatoren verwendbar, z.B. als Katalysatoren für Hydrierungen, Hydroformylierungen, Cyclotrimerisierungen u. a.<sup>62</sup>. Besonders bemerkenswert ist, daß in einigen Fällen diese Katalysatoren bezüglich Geschwindigkeit und Stoffbilanz wie bei einer homogenen Katalyse fungieren, obwohl sie makroskopisch heterogene Katalysatoren sind. Sehr ausführliche Untersuchungen über polymerkatalysierte Reaktionen wurden von Overberger<sup>57, 63</sup> am Beispiel des Polyvinylimidazols durchgeführt, dessen Aktivität zur Esterspaltung tatsächlich in die Größenordnung von enzymatischen Prozessen reicht.



Das nächste Glied in dieser Gedankenkette sind dann die reaktiven Polymeren, deren funktionelle Gruppe ein ganzes Enzym ist und somit polymere Katalysatoren mit der bestmöglichen Aktivität und Selektivität darstellen. Diese Entwicklung ist umrissen durch die Bezeichnungen polymeregebundene Enzyme oder kurz «Enzymharze». <sup>64</sup> Sie haben innerhalb kürzester Zeit größtes Interesse und weite Anwendung gefunden und sind als solche oder in Form von Vorstufen im Handel. In engem Zusammenhang mit Enzymharzen stehen solche synthetische Polymere, die als funktionelle Gruppen wiederum biologische Makromoleküle tragen, die infolge spezifischer Wechselwirkungen eine höchst selektive Affinität zu anderen biologischen Partnern aufweisen. Solche Polymere bilden die Grundlage zu den sogenannten Affinitätsharzen<sup>65</sup>, die als Säulenfüllungen eingesetzt werden und eine höchst spezifische chromatographische Trennung bzw. Reinigung biologischer Substanzen ermöglichen. Das Prinzip ist im Schema 1 veranschaulicht.

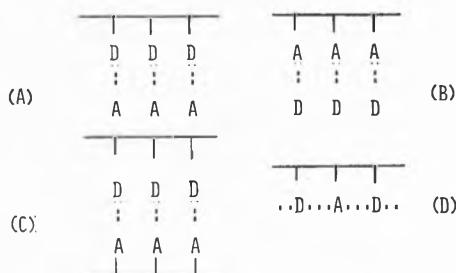
An einem unlöslichen polymeren Träger ist über einen Abstandhalter (Spacer) covalent ein Effektor (z. B. Antigen) gebunden. Mit seinen affinen Gruppierungen bindet er aus einem Gemisch von Makromolekülen nur die-



Schema 1. Affinitätschromatographie

jenigen, die zu diesem Effektor passen (z. B. den betreffenden Antikörper).

Wechselwirkungen ganz anderer Art spielen eine Rolle bei den sogenannten polymeren EDA-Komplexen<sup>66</sup>. Komplexe zwischen niedermolekularen Elektronendonatoren und -akzeptoren sind lange bekannt, werden aber seit einigen Jahren auch bei Polymeren untersucht, weil diese bezüglich Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit Anwendungsmöglichkeiten in der elektrophotographischen Reproduktionstechnik erwarten lassen. Man kann vier Typen von polymeren EDA-Komplexen unterscheiden<sup>67</sup>.

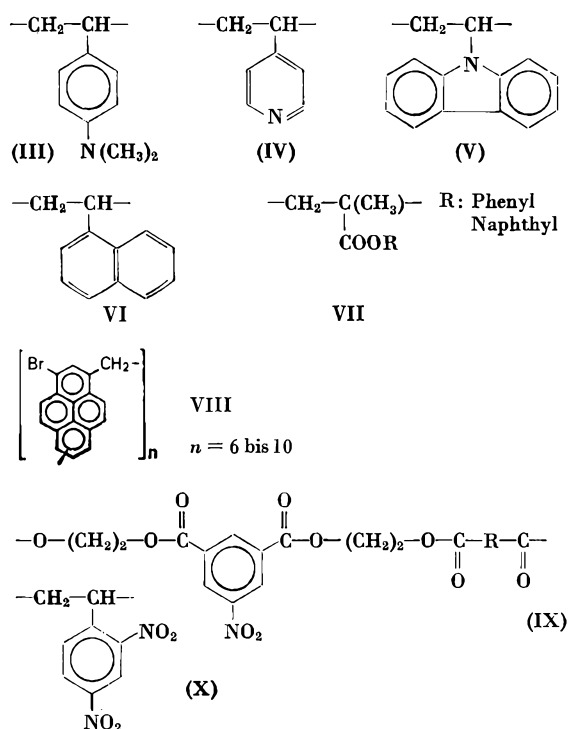


Schema 2

Nämlich Polymere, die Donatorgruppen gebunden enthalten und niedermolekulare Akzeptoren komplexieren, hat man in Fall A. Beispiele sind die Polymeren III bis VII sowie das kürzlich beschriebene Kondensat aus Brompyren und Formaldehyd VIII. Polymere mit Akzeptorgruppen (Fall B) sind z. B. IX und X; sie bilden mit niedermolekularen Donatoren EDA-Komplexe. Fall C beschreibt die intermolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen zwei polymeren Reaktionspartnern und Fall D die intramolekulare Komplexbildung.

Wie die Beschreibung der polymeren Reagenzien, polymeren Katalysatoren und der polymeren EDA-Komplexe zeigte, haben sich für reaktive polymere Stoffe ganz neuartige Einsatzgebiete erschlossen.

Zum Schluß soll noch kurz auf ein sehr aktuelles Thema eingegangen werden, nämlich auf den Einsatz von



Polymeren in der Medizin, Pharmakotherapie und Galenik<sup>68, 75</sup>. Am längsten bekannt ist die Verwendung von Polymeren als Blutersatz (Plasma-Expander) oder Zahnersatz. Später kamen hinzu Polymere als Knochenersatz und schließlich der Organersatz in Form des künstlichen Herzens. Erste Voraussetzung für diese Einsatzgebiete ist selbstverständlich die Ungiftigkeit der Polymeren selbst sowie aller darin befindlichen Zusatz- und Begleitstoffe, wie z. B. Monomer- und Katalysatorreste, Weichmacher, Stabilisatoren usw. Während diese Forderungen relativ leicht zu erfüllen sind, ist eines der schwierigsten Problem, die bis heute trotz intensiver Bearbeitung noch nicht gelöst ist, die Blutverträglichkeit, d. h. die Verhinderung der Blutgerinnung an der Grenzfläche Blut – Polymeres. Hier spielt offensichtlich nicht nur die chemische Struktur der Polymeren eine Rolle, sondern vor allem die Oberflächenbeschaffenheit. Man versucht auf verschiedene Weise, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, z. B. durch Belegung der Polymeroberflächen mit spezifischen oder unspezifischen gerinnungshemmenden Stoffen wie Heparin oder Proteine, wobei die Haftung entweder über chemische Bindung oder physikalische Adsorption erreicht wird. Offensichtlich ist hier noch keine befriedigende Lösung gefunden worden. Diesem Einsatz von Polymeren, deren Funktion vorwiegend als «Werkstoff» zu bezeichnen ist, stehen neuerdings Polymere mit der Funktion eines therapeutischen «Wirkstoffes» gegenüber. Gemeint sind hiermit Polymere, die entweder als solche eine pharmakologische Wirkung haben wie z. B. das oben erwähnte Ionen<sup>51</sup> oder Divinyläther - Maleinsäureanhydrid - Cyclocopolymere, die als Interferon-Induktoren wirken<sup>69</sup>, oder polymere Schwefelsäureester mit Heparin-Wirkung<sup>74</sup> oder Poly-

mere, die bestimmte pharmakologisch wirksame Gruppen gebunden enthalten<sup>70</sup>. Polymere der letztgenannten Art sind z. B. die SH-gruppenhaltigen Polymeren, die ähnlich wie Cystein als Schutzsubstanzen gegen energiereiche Strahlungen wie Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung dienen sollten<sup>71</sup>. Diese Versuche stellen den Ausgangspunkt dar für eine Entwicklung, die zur Zeit wieder größte Aufmerksamkeit verdient<sup>73</sup>.

Einige wichtige Gesichtspunkte zum Thema polymergebundener Pharmaka seien kurz angedeutet; die hohe lokale Konzentration der Wirkstoffe am Polymergerüst; die gehemmte oder verzögerte Diffusion der Wirkstoffe durch biologische Membranen infolge der Molekülgröße; steuerbare Freisetzung der gebundenen Wirkstoffe. Die Chemie der Polymeren bietet zwar viele Möglichkeiten zur Bindung verschiedenster Pharmaka an Makromoleküle, aber die Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit dieser Kombinationen dürfte von Faktoren abhängen, die heute noch nicht voll zu überblicken sind.

Synthetische Polymere haben aber noch auf andere Weise Bedeutung in der Arzneimittelzubereitung erlangt. Da die Darreichungsform eines Medikaments dessen therapeutische Wirkung unter Umständen sehr wesentlich beeinflussen kann, richtet sich zur Zeit das Augenmerk sehr stark auf die Entwicklung neuer Arzneiformen<sup>72</sup>. Wichtige Probleme sind die gezielte Verfügbarkeit der Pharmaka innerhalb des Organismus und die Steuerung der Wirkstofffreisetzung. Für die Einhüllung fester oder flüssiger Arzneistoffteilchen, für die Einbettung der Arzneistoffe in abbaubare Träger oder in Poren einer unverdaulichen Matrix benötigt man Polymere mit sehr differenzierten Eigenschaften bezüglich Hydrophilie, Quellvermögen, Löslichkeit bei bestimmten pH-Werten, usw. Sie müssen also genau abgestimmte basische oder saure Gruppen, definierte Verzweigungen oder Vernetzungen, bestimmte Molekulargewichtsbereiche, usw. haben, damit sie zur Herstellung von Mikrokapseln, Mikro-Pellets oder Mehrkompartimentspräparaten geeignet sind. Obwohl die Polymeren hierbei eigentlich nur Hilfsstoffe darstellen, kommt ihnen doch eine große Bedeutung zu, und die mit den angedeuteten Problemen zusammenhängenden Detailfragen haben eine intensive Forschung auf diesem Gebiet ausgelöst. Auch hier bedient man sich wiederum der Erfahrungen über geordnete Copolymere, definierte Vernetzungen, reaktive Polymere, die oben schon in anderem Zusammenhang behandelt wurden.

#### Literatur

- 1 P. J. Flory, *Angew. Chem.* 86 (1974) 103.
- 2 Übersichtsberichte über Leiterpolymere: C. G. Overberger und J. A. Moore, *Hochpolym. Forsch.* 7 (1970) 113; W. J. Bailey, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn.* 8, S. 97.
- 3 H. Vogel und C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) 511, *J. Polymer Sci. A1* (1963) 1531; R. T. Foster und C. S. Marvel, *J. Polymer Sci. A3* (1965) 417; A. Banihashemi, D. Fabbro und C. S. Marvel, *J. Polymer Sci. A1*, 7 (1969) 2293.

- 4 Übersichtsberichte über temperaturbeständige Polymere: C.S. Marvel, *Pure Appl. Chem.* 16 (1968) 351; E. Behr, *Hochtemperaturbeständige Kunststoffe*, Verlag Hanser, München 1969; P.M. Hergenrother, *J. Macromol. Sci. Rev. Chem. C* 6 (1971) 1.
- 5 J. Stille, IUPAC-Symposium, Helsinki 1972, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 8 (1973) 373; A. J. Sicree, F. E. Arnold und R. L. Van Deusen, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 12 (1974) 265; R. F. Kovar und F. E. Arnold, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 12 (1974) 401; K. Imai, M. Kurihara, L. Mathias, J. Wittmann, W. B. Alston und J. K. Stille, *Macromolecules* 6 (1973) 158.
- 6 J. Heller, J. H. Hodgkin und F. J. Martinelli, *J. Polymer Sci. B* 6 (1968) 153; W. J. Bailey und A. A. Volpe, *J. Polymer Sci. A1* (1970) 2109.
- 7 R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 304, 91 (1969) 501.
- 8 Siehe z. B. die Vorträge von H. Herlinger et al., G. K. Hoeschele und J. B. Rose auf diesem Symposium.
- 9 M. El-Giamal und R. C. Schulz, unveröffentlichte Versuche.
- 10 W. Kern, *Makromol. Chem.* 1 (1948) 209, 229, 249, 2 (1948) 48; J. H. Baxendale, M. H. Evans und G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 155.
- 11 H. Meerwein, DRP 741478 (1939), I. G. Farbenindustrie; H. Meerwein, *J. prakt. Chem.* (2) 147 (1937) 257, 154 (1939) 83; H. Meerwein, D. Delfs und H. Morschel, *Angew. Chem.* 72 (1960) 927; P. Plesch (Editor), *Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, Oxford 1963; J. P. Kennedy und A. W. Langer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 3 (1964) 508; siehe die Vorträge anlässlich des I. Internationalen Symposiums über kationische Polymerisation in Rouen, September 1973, *Makromol. Chem.* 175 (1974) Heft 4.
- 12 M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience Publishers, New York 1968; L. L. Böhm, M. Chmelir, G. Löhr, B. J. Schmidt und G. V. Schulz, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 9 (1972) 1.
- 13 I. M. Panayotov und I. B. Rashkov, *J. Polymer Sci. A1* 10 (1972) 1267, 11 (1973) 2615; T. Noguchi, M. Ichikawa und K. Tamaru, *J. Polymer Sci. B* 10 (1972) 615; S. Boileau, B. Kaempf, J. M. Lehr und F. Sche, *J. Polymer Sci. Letters Ed.* 12 (1974) 203, 211, 217.
- 14 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, *Angew. Chem.* 67 (1955) 426, 541; G. Natta, *J. Polymer Sci.* 16 (1955) 143; G. Natta und F. Danusso (Editors), *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*, Pergamon Press, Oxford 1967; siehe auch Symposium in Memory of K. Ziegler, Polymer Division Meeting, Los Angeles, April 1974, *Polymer Preprints* 15 (1974) 359-73.
- 15 Siehe hierzu den Vortrag von H. Cherdron auf diesem Symposium; R. W. Lenz und S. Go, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 12 (1974) 1.
- 16 J. Furukawa, IUPAC-Symposium, Helsinki 1972, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 8 (1973) 17.
- 17 N. G. Gaylord und A. Takahashi, *J. Polymer Sci. B7* (1969) 443; N. G. Gaylord, *Polymer Preprints* 11 (1970) 27, *Main lecture IUPAC, Budapest 1969*, S. 343; B. K. Patnaik und N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. Chem. A7* (1973) 1247; J. Rybicki, J. Tanner und B. L. Funt, *J. Macromol. Sci. Chem. A6* (1972) 223, 241, *J. Polymer Sci. A1*, 10 (1972) 2565; R. V. Kutscher und Y. S. Saitsev, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 881; siehe auch die Vorträge anlässlich des Symposiums «Highly Alternating Copolymers», Detroit, 1973, *Polymer Preprints* 14 (1973) 1-46.
- 18 Übersichtsberichte über Cyclopolymerisation: G. B. Butler, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn.* 4, S. 568, *Pure Appl. Chem.* 23 (1970) 255; M. L. Cormick und G. B. Butler, *J. Macromol. Sci. Chem. C8* (1972) 201.
- 19 D. Fleischer und R. C. Schulz, unveröffentlichte Versuche.
- 20 J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek und W. Heitz, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 5 (1967) 113.
- 21 W. Beer, D. Kühnle und W. Funke, *Angew. Makromol. Chem.* 23 (1972) 205; *Makromolekulares Kolloquium, Darmstadt 1974*; W. Funke et al., *Kolloid-Z.*, im Druck.
- 22 H. Eschwey, M. L. Hallensleben und W. Burchard, *Makromol. Chem.* 173 (1973) 235, *Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 1974*.
- 23 A. Henglein und R. C. Schulz, *Z. Naturforsch.* 9b (1954) 617; R. C. Schulz, A. Henglein, H. E. v. Steinwehr und H. U. Bam-bauer, *Angew. Chem.* 67 (1955) 232.
- 24 H. Morawetz, *J. Polymer Sci. C12* (1966) 79, *A1*, 4 (1966) 2487; Y. Tabata, *Advances Macromol. Chem.* 1 (1968) 283; G. Hardy et al., *Europ. Polymer J.* 9 (1973) 399; J. H. O'Donnell und R. D. Sothman, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 833.
- 25 H. Clasen, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 982; D. Braun und R. C. Schulz, *Chimia* 13 (1959) 165; F. J. Brown und D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5671, 5678; M. Kawasaki, T. Mae-kawa und K. Hayashi, *J. Macromol. Chem.* 1 (1966) 489, 507; Y. Chatani und H. Tadokoro, *J. Macromol. Sci. Phys. B8* (1973) 203, siehe insbesondere S. 216 ff.
- 26 G. Allegra, M. Farina, A. Immirzi, A. Colombo, U. Rossi, R. Brog-gi und G. Natta, *J. Chem. Soc. (B)* (1967) 1020, (1967) 1028.
- 27 M. Farina und G. Audisio, *Tetrahedron Letters* 14 (1967) 1285; M. Farina, G. Audisio und G. Natta, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5071; M. Löffelholz, M. Farina und U. Rossi, *Makromol. Chem.* 113 (1968) 230.
- 28 A. Blumstein, K. R. Parikh, S. L. Malhotra und R. Blumstein, *J. Polymer Sci. A2*, 9 (1971) 1681; A. Blumstein, S. L. Malhotra und A. C. Watterson, *J. Polymer Sci. A2*, 8 (1970) 1599; H. Z. Friedlander und Ch. R. Frink, *Polymer Letters* 2 (1964) 475; H. B. Wagner, *J. Polymer Sci.* 36 (1959) 461; J. Rychly und M. Lazar, *Europ. Polymer J.* 8 (1972) 711.
- 29 A. Katchalski, *Naturwissensch.* 60 (1973) 215.
- 30 H. Kämmerer, J. S. Shukla und G. Scheuermann, *Makromol. Chem.* 116 (1968) 72; V. Böhmer und H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 137; H. Kämmerer und G. Hegemann, *Makromol. Chem.* 139 (1970) 17.
- 31 R. Buter, Y. Y. Tan und G. Challa, *J. Polymer Sci. A1*, 10 (1972) 1031; O. V. Kargina, V. A. Kabanov und V. A. Kargin, *J. Polymer Sci. C* 22 (1968) 339; J. Ferguson und S. A. O. Shah, *Europ. Polymer J.* 4 (1968) 611; A. Blumstein, S. R. Kakivaya, K. B. Shah und D. J. Wilkins *Polymer Preprints* 14 (1973) 784.
- 32 R. Buter, Y. Y. Tan und G. Challa, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 11 (1973) 1003, 989, 1013, 2975; T. Miyamoto, S. Tomoshige und H. Inagaki, *Makromolekulares Kolloquium, Freiburg 1974*; *Angew. Chem.* 86 (1974) 452; A. Chapiro, *Polymer Preprints* 13 (1972) 493.
- 33 M. Szwarc, *J. Polymer Sci.* 13 (1954) 69.
- 34 Übersichtsberichte: W. Kern und H. Kämmerer, *Pure Appl. Chem.* 15 (1966) 421; V. A. Kabanov, *Pure Appl. Chem.* 15 (1966) 401; I. Pascon, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn.* 13 S. 75; A. Blumstein, *Advances Macromol. Chem.* 2 (1970) 123.
- 35 E. Perplies, H. Ringsdorf und J. H. Wendorf, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 553.
- 36 N. Beredhik und W. J. Burlant, *J. Polymer Sci. A1*, 8 (1970) 2807; A. Cemel, T. Fort und J. B. Lando, *J. Polymer Sci. A1*, 10 (1972) 2061; R. Ackermann, D. Naegle und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 699.
- 37 G. Manecke und J. Klawitter, *Makromol. Chem.* 108 (1967) 292, 142 (1971) 253; J. K. Stille und F. W. Harris, *J. Polymer Sci. A1*, 6, (1968) 2317; Y. Gilliams und G. Smets, *Makromol. Chem.* 128 (1969) 263.
- 38 J. K. Stille, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 49, *Fortschr. Hochpolymere Forsch.* 3 (1961) 48; H. Mukamal, F. W. Harris und J. K. Stille, *J. Polymer Sci. A1*, 5 (1967) 2721; G. K. Noren und J. K. Stille, *J. Polymer Sci. D, Macromol. Rev.* 5 (1971) 385; F. W. Harris und B. A. Reinhardt, *Polymer Preprints* 15 (1974) 691.
- 39 De Schryver und G. Smets, *J. Polymer Sci. A1*, 8 (1970) 1939; De Schryver, IUPAC-Symposium, Leuven 1973, *Pure Appl. Chem.* 34 (1973).
- 40 M. Hasegawa et al., *J. Polymer Sci. A1*, 7 (1969) 2319; 743, 753, 8 (1970) 2151.

- 41 De Schryver und G. Smets, *J. Polymer Sci. B9* (1971) 777; M. P. Stevens und Y. Musa, *Polymer Preprints* 12 (1971) 615; Y. Musa und M. P. Stevens, *J. Polymer Sci. A1*, 10 (1972) 319; N. Kardush und M. P. Stevens, *J. Polymer Sci. A1*, 10 (1972) 1093.
- 42 G. Wegner, *Z. Naturforsch.* 24 (1969) 824, *Makromol. Chem.* 134 (1970) 219; G. Wegner und W. Scheuermann, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 667; siehe auch Vortrag von G. Wegner auf diesem Symposium.
- 43 N. Calderon, E. A. Ofstead und W. A. Judy, *J. Polymer Sci. A1*, 5 (1967) 2209; E. A. Ofstead und N. Calderon, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 21; N. Calderon, *J. Macromol. Sci. C7* (1972) 105; siehe besonders S. 136; H. Höcker und F. R. Jones, *Makromol. Chem.* 161 (1972) 251.
- 44 G. Dall'Asta, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 1.
- 45 G. Dall'Asta und G. Motroni, *Angew. Makromol. Chem.* 16/17 (1971) 51; P. Günther et al., *Angew. Makromol. Chem.* 16/17, (1971) 27.
- 46 A. S. Hay, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 4 (1967) 496, *Encyclopedia Polymer Sci. Techn.* 10, S. 92; E. Tsuchida, M. Kaneko und H. Nishide, *Makromol. Chem.* 151 (1972) 221, 253; B. Vollmert und D. Saatweber, *Angew. Makromol. Chem.* 2 (1968) 114; G. D. Cooper, J. G. Bennet und A. Factor, *Polymer Preprints* 13 (1972) 551.
- 47 H. C. Bach, *Polymer Preprints* 7 (1966) 576; A. S. Hay, *J. Polymer Sci. A1*, 7 (1969) 1625; D. W. White, *Polymer Preprints* 12 (1971) 155.
- 48 W. Kern, D. Jerchel und R. Hank, unveröffentlichte Versuche.
- 49 A. A. Berlin und E. F. Razvodovskii, *J. Polymer Sci. C16* (1967) 369.
- 50 H. Noguchi und A. Rembaum, *J. Polymer Sci. B7* (1969) 383; A. Rembaum, H. Rile und R. Somoana, *J. Polymer Sci. B8* (1970) 457; R. Somoano, S. P. S. Yen und A. Rembaum, *J. Polymer Sci. B8* (1970) 467; A. Rembaum, *J. Macromol. Sci. Chem. A3* (1969) 87.
- 51 A. Rembaum, S. P. S. Yen und R. F. Landel, *J. Macromol. Sci. Chem. A4* (1970) 715; Aldrich, Technical Information Polybrene, Produkt Nr. 10-768-9 (März 1973).
- 52 E. Tsuchida, K. Sanada und K. Moribe, *Makromol. Chem.* 151 (1972) 207, 155 (1972) 35.
- 53 G. Koßmehl, M. Härtel und G. Manecke, *Makromol. Chem.* 131 (1970) 15, 37.
- 54 H. H. Hörhold, *Z. Chem.* 12 (1972) 41; hier weitere Literatur.
- 55 H. Staudinger und A. Steinhöfer; siehe hierzu H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Verlag Springer, 1932, 1960, S. 163.
- 56 H. G. Cassidy und K. A. Hun, *Oxidation-Reduction Polymers*, Interscience, New York 1965; H. G. Cassidy, *Macromol. Rev. J. Polymer Sci. D6* (1972) 1; G. Manecke et al., *Makromol. Chem.* 52 (1962) 147, 70 (1964) 112, 80 (1964) 22, 105 (1967) 73; Vortrag anlässlich des 13. Prager Microsymposiums, August 1973.
- 57 C. G. Overberger und K. N. Sannes, *Angew. Chem.* 86 (1974) 139.
- 58 M. Okawara, Y. Kurusu und E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi* 65 (1962) 1647; M. L. Hallensleben, *Angew. Makromol. Chem.* 27 (1972) 223; C. Yaroslavskaya, A. Patchornik und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters* (1970) 3629; M. Akiyama, Y. Yanagisawa und M. Okawara, *J. Polymer Sci. A1*, 7 (1969) 1299; W. Heitz und R. Michels, *Angew. Chem.* 84 (1972) 296; D. Braun und E. Seelig, *Angew. Chem.* 74 (1962) 694; M. L. Hallensleben, *Z. Naturforsch.* 28b (1973) 534, *Angew. Makromol. Chem.* 31 (1973) 143, 147; D. Braun und E. Seelig, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3098; H. Schuttenberg und R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* 18 (1971) 175; Y. Sato, N. Kunieda und M. Kinoshita, *Chemistry Letters* 1972, 1023; M. Wayman et al., *Canadian J. Chem. Eng.* 46 (1968) 282, 48 (1970) 677, 49 (1971) 758.
- 59 C. Yaroslavsky, Y. Patchornik und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters* 1970, 3629; C. Yaroslavsky und E. Katchalski, *Tetrahedron Letters* 1972, 5173.
- 60 A. Patchornik und M. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7587; F. Camps, J. Castells, M. F. Ferrando und J. Font, *Tetrahedron Letters* 1971, 1713; M. A. Kraus und A. Patchornik, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 7325.
- 61 Lewatit/Lewasorb, Firmenschrift der Bayer AG, Nr. OC/I 20333 (Januar 1974); Firmenschrift Fluka-AG, Buchs/Schweiz.
- 62 H. Morawetz, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 341; R. H. Grubbs und L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3062; R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds und C. H. Brubaker, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2373; J. P. Collmann, L. S. Hegedus, P. M. Cooke, J. R. Norton, G. Dolceti und D. N. Marquardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 1789; J. P. Collmann und C. A. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2048; M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny und J. Hetfleje, *Tetrahedron Letters* 50 (1971) 4787; C. U. Pittmann, O. E. Ayers und S. P. McManus, *J. Macromol. Sci. Chem. A7* (1973) 1563.
- 63 Zusammenfassung siehe C. G. Overberger und J. C. Salamone, *Macromolecules* 2 (1969) 553 C. G. Overberger und M. Morimoto, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3222.
- 64 G. Manecke, *Naturwiss.* 51 (1964) 25 siehe auch Vortrag von G. Manecke dieses Symposium; R. D. Falb et al., *Polymer Preprints* 15 (1974) 375; J. F. Friedhoff et al., *ibid.* 377; T. M. S. Chang, *ibid.* 381.
- 65 Übersichtsbericht: W. Brümmer, *Kontakte* (Merck) 1/74, 23, 2/74, 3; H. F. Hixson Jr., *Polymer Preprints* 15 (1974) 298; N. O. Kaplan, F. E. Stolzenbach und K. Mosbach, *Polymer Preprints* 15 (1974) 301; S. E. Charm, *Polymer Preprints* 15 (1974) 302; R. L. Vandlen, J. Schmidt und M. A. Raftery, *Polymer Preprints* 15 (1974) 307; B. H. J. Hofstee, *Polymer Preprints* 15 (1974) 311; A. H. Nishi-kawa, P. Bailon und A. H. Ramel, *Polymer Preprints* 15 (1974) 317.
- 66 W. Klöpffer und W. Willicks, *Makromol. Chem.* 115 (1968) 156, 126 (1969) 147; A. M. Braun, H. G. Cassidy, R. C. Schulz und H. Tanaka, *Makromol. Chem.* 146 (1971) 195.
- 67 Übersichtsbericht: R. C. Schulz, 13. Microsymposium Prag, August 1973, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- 68 H. F. Mark, *Pure Appl. Chem.* 16 (1968) 201; Übersichtsberichte: W. Appel und E. Biekert, *Angew. Chem.* 80 (1968) 719; G. W. Hastings, *Angew. Chem.* 82 (1970) 367; Anm. 75; D. J. Lyman, *Angew. Chem.* 86 (1974) 103.
- 69 G. B. Butler, *J. Macromol. Sci. Chem. A5* (1971) 219; T. C. Merigam, *Nature* 214 (1967) 416; *Nachr. Chem. Techn.* 16 (1968) 57; siehe hierzu auch z. B. G. Bodo, *Naturwissenschaften* 38 (1971) 425 und die dort zitierte Literatur; Y. K. S. Murthy und H. P. Anders, *Angew. Chem.* 82 (1970) 489, insbesondere 496; N. Schramm-Thiel et al., *Arzneimittel-Forsch.* 21 (1971) 1389; D. S. Breslow et al., *Nature* 246 (1973) 160.
- 70 C. G. Overberger et al., *J. Polymer Sci.* 27 (1958) 381; H. Ringsdorf und C. G. Overberger, *Makromol. Chem.* 44/46 (1961) 418; C. G. Overberger, H. Ringsdorf und B. Avchen, *J. Med. Chem.* 8 (1965) 862; H. Ringsdorf, *Strahlentherapie* 132 (1967) 637; H. Mönig und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 127 (1969) 204.
- 71 C. G. Overberger, K. H. Burg und W. H. Daly, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4125.
- 72 P. Speiser, *Schweiz. Apotheker-Ztg.* 111 (1973) 20, 629; siehe auch *Dtsch. Apotheker-Ztg.* 113 (1973) 1407.
- 73 H. Ringsdorf, Vortrag am Makromolekularen Kolloquium, Freiburg 1974; J. Bartulin, M. Przybylski, H. Ringsdorf und H. Ritter, *Makromol. Chem.* 175 (1964) 1007; C. Bonsall und P. Holt, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 749; T. Matsuda und M. H. Litt, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 12 (1974) 489; P. Ferruti, A. Fere und G. Cottica, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.* 12 (1974) 553.
- 74 E. Husemann et al., *Z. Naturforsch.* 1 (1946) 584; F. Patat und K. Vogler, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 128.
- 75 *Biomedical Applications of Polymers Symposium, ACS-Meeting, Chicago, August 1973.*



## Immobilisierte Enzyme

Von G. Manecke\*

### Summary

Waterinsoluble active enzyme derivatives can be prepared by covalent binding of enzymes to reactive polymers. An introduction is given into the development of these reactive polymer carriers. In particular own results are dealt with: Papain and other enzymes were immobilized with hydrophilic neutral resp. polyanionic carriers. The starting material for the neutral matrices was poly vinyl alcohol or poly acrolein. In the case of the polyanionic matrices macroreticular copolymers were used synthesized by copolymerization of 3- or 4-isothiocyanatostyrene, acrylic acid, and divinylbenzene as cross-linking agent in different ratios. The binding ability of the reactive carriers for enzymes was investigated in dependance of some properties of the carrier as surface, content of reactive groups, and swellability. Some of the immobilized enzymes show shifted pH-optima, reduced  $K_M$ -values, and increased thermostability. Their enzymatic activity was constant for a prolonged period. Besides, an overview of some applications of immobilized enzymes is given.

Seitdem man weiß, daß die Natur das Prinzip der örtlichen Anordnung zusammenwirkender Enzyme nutzt, um biochemische Prozesse folgerichtig ablaufen zu lassen, besteht ein Interesse für Systeme, bei denen Enzyme auf Oberflächen fixiert sind. Immobilisierte Enzyme stellen solche Systeme dar. Sie werden als Modelle studiert. Sie ergeben jedoch auch neue Möglichkeiten für die präparative Reaktionsführung und industrielle Verfahrenstechnik. Die Enzyme können jetzt in kontinuierlichen Prozessen, z.B. in Säulen eingesetzt, angewendet werden. Dadurch, daß sie mehrmals wiederverwendet werden können, wird in vielen Fällen die industrielle Nutzung der Enzyme wirtschaftlich interessant.

Enzyme können auf folgende Weise immobilisiert werden:

- a) durch Adsorption auf Oberflächen,
- b) durch Einschluß in vernetzte Gele,
- c) durch Einkapselung in Mikrokapself,
- d) durch kovalente Bindung an polymere Träger.

\* Prof. Dr. G. Manecke  
 Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin  
 Thielallee 63-67  
 D-1 Berlin 33 Dahlem

Das augenblickliche, große Interesse für immobilisierte Enzyme ist aus der großen Anzahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zu erkennen. Allein in den letzten zwei Jahren sind weit über hundert Publikationen über immobilisierte Enzyme erschienen, darunter ausgezeichnete Zusammenfassungen<sup>1-5</sup>. Auch ist es bekannt, daß außer den rein wissenschaftlichen Institutionen viele industrielle Laboratorien auf diesem Gebiet tätig sind und deren Ergebnisse noch nicht bekanntgeworden sind.

Die Immobilisierung durch kovalente Bindung an polymere Träger ist Gegenstand dieser kurzen Übersicht, die in diesem Rahmen natürlich nur exemplarisch sein kann.

### Reaktionsfähige polymere Träger

Enzyme können, da sie Proteine sind, z.B. folgende reaktive Gruppen enthalten: Carboxylgruppen (saure Aminosäuren oder endständige Carboxylgruppen von Aminosäuren), freie Aminogruppen (basische Aminosäuren oder endständige Aminogruppen von Aminosäuren), die phenolische Gruppe des Tyrosins (Umsetzungsmöglichkeit mit Diazoniumsalzen), die Imidazolgruppe des Histidins, die freie SH-Gruppe des Cysteins, SS-Brücken des Cystins u. a. mehr.

Nur Trägersubstanzen mit reaktionsfähigen Gruppen, die befähigt sind, mit einer der oben genannten Gruppen der Proteine zu reagieren, haben Aussicht, diese chemisch zu binden. Die Reaktion mit dem Eiweißmolekül darf nur über solche reaktive Gruppen gehen, die für die biologische Aktivität des Enzyms nicht essentiell sind.

Für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen unlöslichen makromolekularen Trägersubstanzen und physiologisch wirksamen Proteinen können nur sehr milde Reaktionsbedingungen in Betracht gezogen werden. Nur dann besteht die Aussicht, daß die Enzyme nicht denaturieren und ihre Wirksamkeit erhalten bleibt. Die Reaktionen müssen daher bei niedrigen

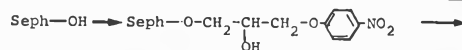
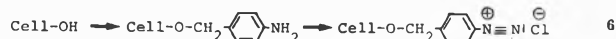
Temperaturen und meist in pH-Bereichen, die möglichst nahe am Neutralpunkt liegen, durchgeführt werden. Daher können nur Trägersubstanzen für diese Zwecke verwendet werden, die reaktionsfähige Gruppen enthalten, die bei solchen Reaktionsbedingungen reagieren. Die Umsetzungsfähigkeit der reaktionsfähigen Gruppen tragenden polymeren Träger ist ebenfalls abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Träger. Hydrophile Trägersubstanzen ergeben bessere Bedingungen für die Reaktion der reaktionsfähigen Träger mit wässrigen Enzymlösungen als hydrophobe Substanzen. Aus diesem Grunde müssen die Träger außer den reaktionsfähigen Gruppen noch hydrophile Gruppen aufweisen. Die Träger müssen unlöslich, jedoch möglichst quellbar sein. Auch müssen sie mechanisch und chemisch stabil sein.

Polymere Trägersubstanzen mit reaktionsfähigen Gruppen werden nach folgenden prinzipiellen Methoden aufgebaut:

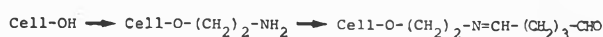
- Durch Aufbau reaktionsfähiger Gruppen auf ursprünglich inerten Polymeren durch nachträgliche analogpolymere Umsetzungen an diesen,
- durch Copolymerisation von Monomeren, die bereits reaktionsfähige Gruppen aufweisen.

Zu den Gruppen, die eine Überführung in den reaktiven Zustand ermöglichen, zählen insbesondere Hydroxyl-, Amino- und Carboxylgruppen. Während die Hydroxylgruppen z. B. bei Cellulose und Polydextragenen (Sephadex) bereits im Ausgangspolymeren vorliegen, müssen hier Amino- und Carboxylgruppen erst über einen mehr oder weniger langen «spacer» in die Polysaccharide eingeführt werden. Die Aktivierung führt anschließend bei der Aminogruppe entweder zum Diazoniumsalz, Isocyanat oder Isothiocyanat und bei der Carboxylgruppe zum Säureazid.

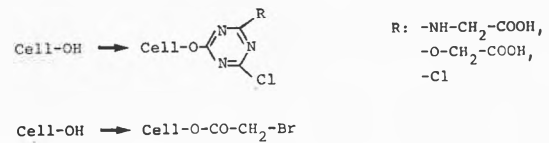
Nachfolgend sind nur einige der für Polysaccharid-Derivate angewandten Methoden aufgezeigt<sup>6-8</sup>.



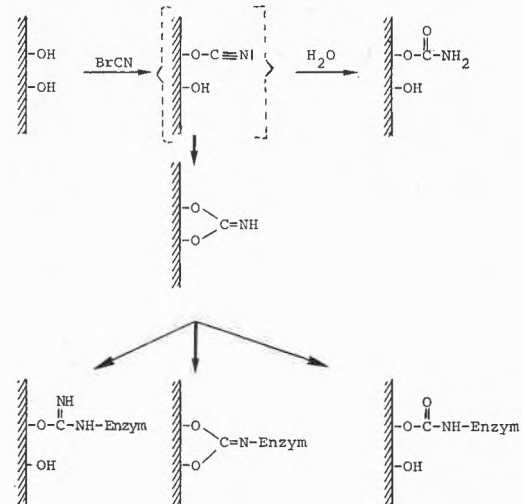
Die Umsetzung von Aminoäthylcellulose mit Glutardialdehyd ergibt ein reaktives Carbonylderivat<sup>9</sup>.



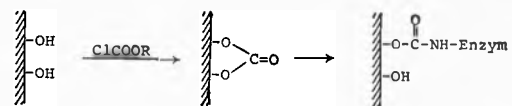
Reaktive Halogenderivate können durch Umsetzung von Cellulose mit Chlor-s-triazinen<sup>10</sup> oder Bromacetyl-bromid<sup>11</sup> erhalten werden.



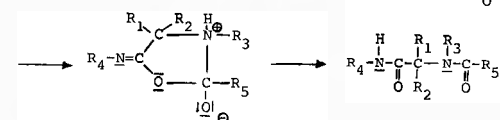
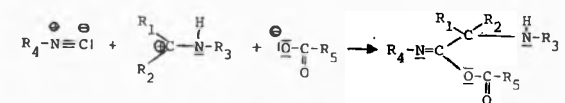
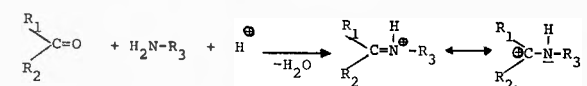
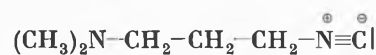
Eine ausgezeichnete Möglichkeit der Bindung von Enzymen an Polysaccharide ist durch die Bromcyan-Aktivierung gegeben<sup>12</sup>.



Als geeignet für die Enzymimmobilisierung haben sich auch cyclische Cellulosecarbonate erwiesen<sup>13</sup>.



Neue interessante Möglichkeiten ergeben sich durch die Anwendung der UGI-Reaktion<sup>14</sup>. An dieser Reaktion sind vier verschiedene Gruppen beteiligt: Amino- und Carboxylgruppen (aus dem Träger bzw. Enzym stammend), Carbonylgruppen aus dem Träger oder zuge-setztem Aldehyd und ein Isonitril, z. B.

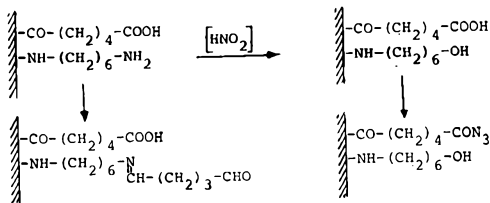


Werden statt natürlicher Polymerer synthetische Polymere verwendet, so gelten hinsichtlich der Aktivierung von Amino- und Carboxylgruppen die bereits gemachten Ausführungen.

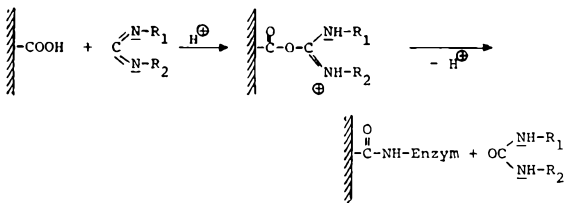
Ein durch Copolymerisation von *p*-Amino-DL-phenylalanin und L-Leucin erhaltener peptidähnlicher Träger kann durch Diazotierung aktiviert werden<sup>15</sup>.

Die Umsetzung von Poly(aminostyrol) zu den entsprechenden Diazonium-<sup>16, 17</sup> bzw. Isocyanat-Derivaten<sup>18, 19</sup> führte mit zu den ersten Trägern für Proteine überhaupt.

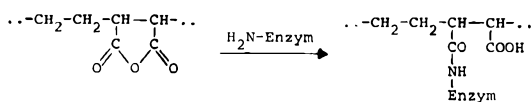
Partiell hydrolysiertes Nylon läßt eine Umsetzung sowohl an der Amino- wie auch an der Carboxylgruppe zu<sup>20</sup>.



Polymere mit Carboxylgruppen können auch mit Hilfe von Carbodiimiden aktiviert werden, wobei das Enzym anschließend über eine Amidgruppierung gebunden wird<sup>21</sup>.

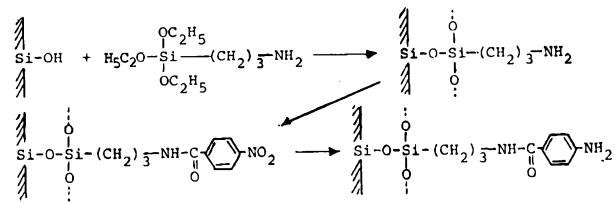


Die Immobilisierung von Enzymen mit einem durch Hexamethylen-diamin vernetzten Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen erfolgt ebenfalls über eine Amidbrücke unter gleichzeitiger Ausbildung einer polyanionischen Matrix<sup>22</sup>.



Neben der Anwendung der bisher beschriebenen organischen Träger haben auch polymere Träger auf anorganischer Basis ihren festen Platz bei der Immobilisierung von Enzymen gefunden. So kann z.B. poröses Glas nach der Umsetzung mit Triäthoxyaminopropylsilan direkt in das Isothiocyanat oder nach zusätzli-

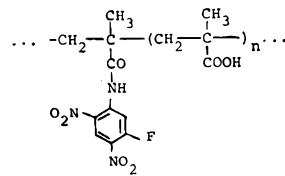
chem Einbau eines aromatischen Amins in die Diazoniumverbindung übergeführt werden<sup>23</sup>.



Unser Arbeitskreis untersuchte eine größere Anzahl reaktiver Polymerer, die sowohl durch Copolymerisation reaktiver Monomerer als auch durch Umsetzung am Polymeren erhalten wurden. Nicht alle zeigten die zur erfolgreichen Enzymbindung notwendigen Trägereigenschaften.

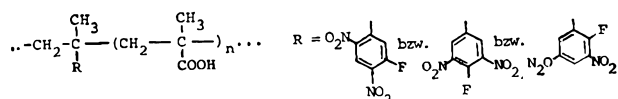
Die verwendeten Enzyme waren Hydrolasen, Isomerasen, Dehydrogenasen u. a. Als hydrophile Komponente bei den Copolymerisaten dienten in der Hauptsache Acrylsäure und Methacrylsäure, die den Polymeren gleichzeitig polyanionischen Charakter gaben. Die Vernetzung erfolgte mit unterschiedlichen Mengen Divinylbenzol (DVB).

Gute Ergebnisse erhielten wir mit einigen nitrierten Copolymeren von Methacrylsäure-3-fluoranilid und Methacrylsäure in unterschiedlicher Zusammensetzung<sup>24-26</sup>.

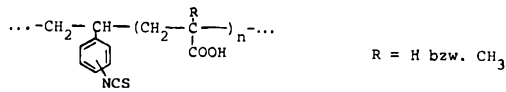


Das durch die Nitrogruppen aktivierte Fluoratom wurde nukleophil durch die reaktive Gruppe des Enzyms substituiert.

Ersetzten wir Methacrylsäure-3-fluoranilid durch die Isomeren von Fluorstyrol, so ließ sich von den anschließend nitrierten Copolymeren vor allem das *meta*-Derivat für die Immobilisierungsreaktion verwenden. Das *para*-Isomere war, bedingt durch die beiden dem Fluor benachbarten Nitrogruppen, in wäßrigem Medium weitaus hydrolyseanfälliger<sup>27</sup>.

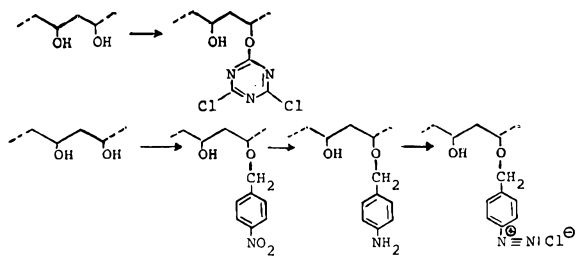


Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten verwendeten wir die Isothiocyanatgruppe als reaktive Gruppe. Sie konnte bei Umsetzungen am Polymeren durch Reaktion von primären Aminogruppen mit Thiophosgen erhalten werden. Bei der Darstellung von Copolymerisaten setzten wir monomeres 3- bzw. 4-Isothiocyanatostyrol in unterschiedlichen Mengen ein<sup>28-30</sup>.

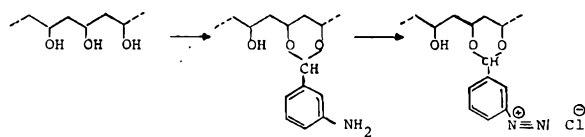


Die auf beiden Wegen dargestellten Träger mit Isothiocyanatgruppen besaßen ein gutes Bindungsvermögen für Enzyme, und auch die Aktivität derselben nach der Immobilisierungsreaktion war in den meisten Fällen recht gut.

Um Vergleiche mit immobilisierten Enzymen mit nicht-ionogener Matrix zu haben, wurden reaktive Träger auf Basis von Polyalkoholen hergestellt. Sie sollten auf Grund der Hydroxylgruppen zwar auch quellfähig, aber in ihrer Quellbarkeit nicht pH-abhängig sein. Als Ausgangspolymere dienten Poly(vinylalkohol) (PVA) und Polyacrolein. Mit Terephthalaldehyd vernetzter PVA ergab ein mechanisch sehr stabiles Gel. Die weiteren Umsetzungen erfolgten analog der Cellulose mit Trichlor-s-triazin und 4-Nitrobenzylchlorid<sup>31</sup>.

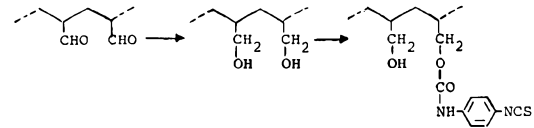


Effektiver jedoch als diese beiden reaktiven Polymeren war ein Träger, der durch Umsetzung von vernetztem PVA mit 2-(*m*-Aminophenyl)-1,3-dioxolan erhalten wurde<sup>31</sup>.

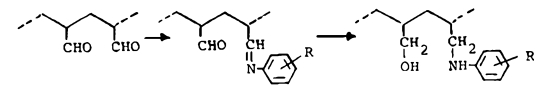


Deshalb wurde auch besonders dieser Träger für weitere Untersuchungen herangezogen.

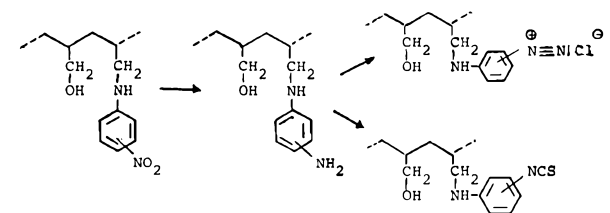
Poly(allylalkohol) fand bereits durch andere Autoren<sup>32</sup> in der Form eines zyklischen Polycarbonates Anwendung als Trägermaterial. Wir erhielten reaktive Träger auf der Basis von Poly(allylalkohol) einerseits durch Reduktion von Polyacrolein und anschließende Reaktion mit 4-Isothiocyanatophenylisocyanat<sup>33</sup>.



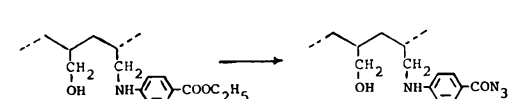
Andererseits konnte Polyacrolein mit *p*-Phenylendi-amin vernetzt und mit 3- bzw. 4-Nitranilin oder mit 4-Aminobenzoessäureäthylester umgesetzt werden. Die Reduktion der Aldehydgruppen und gleichzeitige Hydrierung der Azomethinbrücken erfolgte mit Natriumborhydrid<sup>33</sup>.



Die Reduktion der Nitrogruppen mit Dithionit führte zum Amin, das sich dann in der bereits geschilderten Weise in das Diazonium-Derivat bzw. in das Isothiocyanat umwandeln ließ.



Das polymere Esterderivat ließ sich in das Säureazid überführen<sup>33</sup>.



Die Träger auf Basis von Poly(allylalkohol) zeigten ein etwas geringeres Bindungsvermögen als die aus Poly(vinylalkohol) dargestellten Träger.



### Darstellung und Eigenschaften immobilisierter Enzyme

Im folgenden Abschnitt sollen die Faktoren diskutiert werden, die Einfluß nehmen auf die Bindungsfähigkeit der reaktiven Träger und auf die Eigenschaften der immobilisierten Enzyme.

Bei der Verwendung der polymeren Träger ist die Korngröße so zu wählen, daß eine gute Abtrennbarkeit von Enzym- und Substratlösungen gewährleistet sowie eine Anwendung in Säulenprozessen möglich ist. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die gebundene Enzymmenge pro Gramm Träger mit zunehmender Korngröße des Trägers ab<sup>26</sup>.

Tabelle 1. Bindungsvermögen des Trägers für Diastase und Pepsin in Abhängigkeit von seiner Korngröße (Träger: nitriertes Copolymerisat aus Methacrylsäure-3-fluoranilid und Methacrylsäure, vernetzt mit 1% DVB)

Korngröße mm	Gebundene Diastase mg/g Träger	Gebundenes Pepsin mg/g Träger
< 0,1	39,8	324
0,1 bis 0,2	13,2	272

Bei unseren Untersuchungen fanden hauptsächlich Korngrößen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,2 mm Verwendung.

Da Größe und Beschaffenheit der Oberfläche der Trägerkörner das Bindungsvermögen des Trägers beeinflussen, müßte bei Polymeren von gleicher Zusammensetzung und gleicher Korngröße, jedoch mit gelartiger bzw. makroporöser Struktur die Enzymaufnahme unterschiedlich sein. Tabelle 2 zeigt, daß von makroporösen Polymeren, die die größere Oberfläche besitzen, wie erwartet, mehr Enzym gebunden wird<sup>29</sup>.

Tabelle 2. Proteingehalt und enzymatische Aktivität von immobilisiertem Papain bei unterschiedlicher Zusammensetzung und Makrostruktur der polymeren Träger

Polymerer Träger (vernetzt mit DVB)	Hydrophile/ hydrophobe Komponente mol/mol	Makro- struktur	Gebundenes Papain mg/g Träger
Nitriertes Copoly- meres aus Methacryl- säure und 4-Fluor- styrol	2:1	Gel	820
	3:1	Gel	1460
	2:1	makro- porös	1720
Nitriertes Copoly- meres aus Methacryl- säure und Methacryl- säure-3-fluoranilid	2:1	Gel	1100
	2:1	makro- porös	3500

Wesentlichen Einfluß auf das Bindungsvermögen der Träger hat selbstverständlich die Anzahl der reaktiven Gruppen im polymeren Träger.

Tabelle 3. Proteingehalt und Aktivität von immobilisiertem Papain in Abhängigkeit vom Gehalt an reaktiven Gruppen im polymeren Träger [Träger: diazotiertes 3-Aminobenzaldehydacetal von Poly(vinylalkohol), vernetzt mit 5% Terephthalaldehyd]

Reaktive Gruppen mmol/g Träger	Gebundenes Papain mg/g Träger	Relative Aktivität* %
0,33	300	18,4
0,62	305	15,7
1,08	335	17,7
1,39	660	12,4
1,62	650	9,6

\* Die Aktivitätsbestimmungen erfolgten hier wie auch in den weiteren Untersuchungen an Papain mit BAEE ( $\alpha$ -N-Benzoylargininäthylester) als Substrat bei 30°C, pH 6.

Tabelle 3 läßt erkennen, daß bei den Trägern auf der Basis von Poly(vinylalkohol) die Menge des gebundenen Enzyms zunächst mit zunehmendem Gehalt an Diazoniumgruppen ansteigt. Wird schließlich bei den polymeren Trägern eine maximale räumliche Belegung an immobilisiertem Enzym erreicht – im vorliegenden Fall scheinbar mit etwa 650 bis 660 mg/g Träger –, so kann eine weitere Steigerung der Anzahl reaktiver Gruppen an dem Träger zu keiner höheren Enzymaufnahme führen<sup>31</sup>.

In bezug auf die relative Aktivität (verbleibende Aktivität des Enzyms nach der Immobilisierung, bezogen auf die ursprüngliche Aktivität der gleichen Menge Enzym in gelöstem Zustand) wirkt sich ein hoher Gehalt an gebundenem Enzym scheinbar nachteilig aus. Wie Tabelle 3 zeigt, sinkt die relative Aktivität bei großen Mengen an gebundenem Papain ab. Eine Erklärung hierfür kann u. a. damit gegeben werden, daß die Enzymmoleküle bei zu dichter Oberflächenbesetzung infolge sterischer Hinderung nicht mehr ihre volle enzymatische Wirksamkeit entfalten können, oder daß Diffusionsvorgänge hierbei eine beeinflussende Rolle spielen. Außerdem kann eine zu große Anzahl reaktiver Gruppen zu einer mehrfachen Verknüpfung eines einzigen Enzymmoleküls mit der Trägermatrix führen. Das wiederum könnte eine gewisse Veränderung der Struktur des Enzyms zur Folge haben, die eventuell zu einer geringeren Aktivität führen würde. Wie die letzten Beispiele der Tabelle 3 zeigen, sind etwa gleiche Mengen Enzym, jedoch durch eine verschiedene Anzahl von Bindungen an den Träger gebunden. Das mit dem Träger mit mehr reaktiven Gruppen immobilisierte Enzympräparat zeigt die geringere relative Aktivität<sup>31</sup>.

Nicht unbeträchtlich ist der Einfluß des Quellvermögens der polymeren Träger auf die Zugänglichkeit der reaktiven Gruppe für das zu bindende Enzym bzw. des immobilisierten Enzyms für das umzusetzende Substrat. Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, daß trotz Abnahme des Gehaltes an reaktiven NCS-Gruppen in der angegebenen Reihenfolge sich zunächst die Menge an gebundenem

Enzym erhöht. Der Grund hierfür ist das Anwachsen der Zahl der Carboxylgruppen im Träger, die eine zunehmende Quellbarkeit des Polymeren bedingen. Diese bessere Quellbarkeit ermöglicht eine bessere Zugänglichkeit zu den reaktiven Gruppen. Bei einem weiteren Anwachsen des Gehaltes an Carboxylgruppen im Träger wird, wie Tabelle 4 zeigt, weniger Enzym gebunden. Dieses ist sicherlich auf die jetzt zu große Verdünnung der reaktiven Gruppen im Polymeren zurückzuführen<sup>30</sup>. Auch hier nimmt die relative Aktivität mit zunehmender Menge an immobilisiertem Papain ab. Bei der Immobilisierung mit dem Träger mit dem höchsten Gehalt an Carboxylgruppen, also höchster Quellbarkeit, ist die relative Aktivität jedoch am größten, was auf eine bessere Diffusionsmöglichkeit des Substrates und vielleicht auf eine geringere gegenseitige Behinderung der fixierten Enzymmoleküle zurückzuführen wäre.

Tabelle 4. Proteingehalt und Aktivität von immobilisiertem Papain in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und damit auch der Quellbarkeit des reaktiven Trägers (Träger: Copolymerisat aus 4-Isothiocyanatostyrol und Acrylsäure, vernetzt mit 10 Mol% DVB, makroporös)

Molare Zusammensetzung NCS:COOH	Gebundenes Papain mg/g Träger	Relative Aktivität %
1:2	45	36
1:3	139	36
1:6	347	23
1:9	294	44

Das Quellungsvermögen eines reaktiven Trägers mit einer polyanionischen Matrix ist natürlich auch vom pH der äußeren Lösung abhängig. Da die Quellbarkeit dieser Träger mit höherem pH-Wert steigt, sollte auch die Menge des gebundenen Enzyms zunehmen. Für ein Copolymerisat aus 3-Isothiocyanatostyrol und Acrylsäure (Molverhältnis 1:10, vernetzt mit 4 Mol% DVB, makroporös) ergaben sich folgende Zahlenwerte<sup>30</sup>:

pH der Reaktionslösung	mg gebundenes Papain/g Träger
4,5	etwa 110
5 bis 7	etwa 460 bis 530
8,2	etwa 1000

Mögen hierbei auch noch andere Faktoren, wie z.B. Abhängigkeit der Reaktivität der NCS-Gruppe und des Ionenladungszustandes von Enzym und Matrix vom pH-Wert der Reaktionslösung, eine Rolle spielen, so dürfte doch die bessere Zugänglichkeit der Matrix infolge erhöhter Quellung bei höheren pH-Werten mitentscheidend für die Bindung größerer Mengen Papain sein.

Starken Einfluß auf die Quellbarkeit und damit auf das Bindungsvermögen des Trägers hat der Vernetzungsgrad. Mit steigendem Vernetzungsgrad wird die Quellung geringer. Wie Tabelle 5 zeigt, sinkt dann das Bindungsvermögen für Proteine<sup>27</sup>.

Auch die Molekülgröße der Proteine beeinflusst das Ausmaß der Immobilisierungsreaktion. Allgemein hat sich gezeigt, daß das Bindungsvermögen für Enzyme mit steigendem Molekulargewicht derselben abnimmt. Andererseits deuten höhere Mengen an immobilisiertem Papain (MG etwa 22000) im Vergleich zu Lactalbumin (MG etwa 17900) darauf hin, daß auch der chemische Aufbau und die Struktur der Proteine Einfluß nimmt auf die Mengen, die gebunden werden<sup>27</sup>.

Tabelle 5. Bindungsvermögen für Lactalbumin in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad des reaktiven Trägers (Träger: nitriertes Copolymerisat aus Methacrylsäure und 4-Fluorstyrol, Molverhältnis 2:1, makroporös)

Vernetzungsgrad (DVB) %	Gebundenes Lactalbumin mg/g Träger
1	311
3	182
5	164
10	100

Die Menge des gebundenen Enzyms ist ebenfalls abhängig von der Konzentration der Enzymlösung, die mit dem Träger zur Umsetzung gebracht wird. Das ist aus Tabelle 6 zu ersehen.

Tabelle 6. Aktivität von immobilisierter Glucose-Oxydase in Abhängigkeit von der bei der Kupplungsreaktion angebotenen Enzymmenge [Träger: diazotiertes 3-5-Aminobenzaldehydacetat von Poly(vinylalkohol), vernetzt mit 5% Terephthalaldehyd]

Eingesetzte Menge Enzym in 3 ml Lösung pro 100 mg Träger	Aktivität im Fluat U	Aktivität des immobilisierten Enzyms U/100 mg Träger	Ausbeute an eingesetzter Aktivität %
5 1100	75	34,0	3
20 4400	910	45,7	1
100 22000	13000	47,9	0,2

Je mehr Enzym angeboten wird, um so größer ist die Aktivität des immobilisierten Enzympräparates. Die effektive Ausbeute der Aktivität des eingesetzten Enzyms wird aber kleiner<sup>31</sup>.

Eine Aussage über den Einfluß der Mikro-Umgebung auf die Wirksamkeit des immobilisierten Enzyms kann die Michaelis-Menten-Kinetik geben. Ein Maß für die Wirksamkeit des Enzyms ist die Michaelis-Konstante

$K_M$ , die als Substratkonzentration  $c_S$  bei der halben maximalen Geschwindigkeit  $v_{max}$  der Substratumsetzung definiert ist. Für immobilisierte Enzyme kann nur eine scheinbare Konstante  $K_{M(app)}$  angegeben werden, da sich der normalen Enzym/Substrat-Reaktion noch andere Vorgänge wie Diffusion usw. überlagern.

Für die in Tabelle 4 genannten unlöslichen Papain-Derivate ergab sich ein annähernd gleicher  $K_{M(app)}$ -Wert von  $1,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (BAEE als Substrat,  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 6$ )<sup>30</sup>. Das lösliche Enzym besaß unter den gleichen Bedingungen einen  $K_M$ -Wert von  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Eine Erklärung für die kleineren  $K_{M(app)}$ -Werte der immobilisierten Enzyme könnte die anziehende Wirkung der polyanionischen Matrix auf das kationisch vorliegende Substrat BAEE sein, wodurch eine höhere Substratkonzentration in der Mikro-Umgebung des Enzyms herbeigeführt wird.

pH-Abhängigkeit der Aktivität von löslichem und immobilisiertem Papain (BAEE als Substrat)

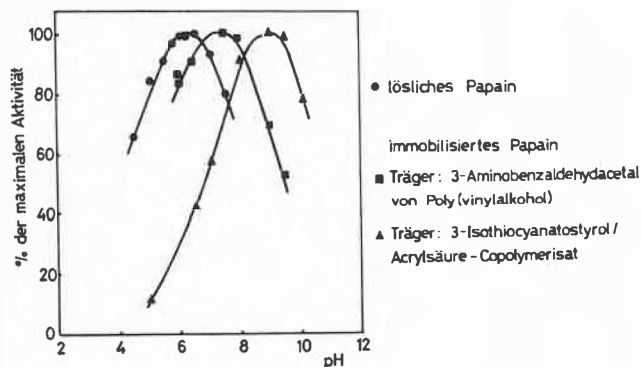


Abb. 1. pH-Abhängigkeit der Aktivität von löslichem und immobilisiertem Papain (BAEE als Substrat)

Die Aktivität eines Enzyms ist gewöhnlich pH-abhängig. So wurde für das lösliche Papain die optimale Aktivität bei  $\text{pH } 6,1$  gefunden. Für die immobilisierten Papain-Derivate ergaben sich zum Teil beträchtliche Verschiebungen des pH-Optimums in den alkalischen Bereich. Abb. 1 gibt die pH-Aktivitätskurven für lösliches Papain sowie für die immobilisierten Derivate an Trägern auf Basis von Poly(vinylalkohol) bzw. eines 3-Isothiocyanatostyrol/Acrylsäure-Copolymerisates wieder. Das Derivat mit der polyanionischen Matrix zeigte eine größere Verschiebung in den alkalischen Bereich als das Derivat mit der Matrix auf Basis von Poly(vinylalkohol). Durch erhöhte Ionenstärken konnte wieder eine leicht rückwärtige Verschiebung gegen  $\text{pH } 6$  erreicht werden<sup>30, 31</sup>. Für Enzyme mit einem neutralen Substrat fanden wir diese Effekte nicht oder nicht in diesem Maße.

Goldstein hat über entsprechende Ergebnisse, die bei anderen polyionischen Matrices erhalten wurden, ausführliche Überlegungen angestellt<sup>34</sup>.

Die Stabilität der immobilisierten Papain-Derivate war zum Teil ausgezeichnet, sowohl bei Lagerung als auch bei wiederholter Verwendung. Die Immobilisierung verhindert bei Proteasen die Selbstverdauung. Andere Enzyme waren zum Teil weniger stabil.

Auch die Thermostabilität von immobilisiertem Papain war gegenüber dem löslichen Enzym besser, besonders im Bereich  $40$  bis  $70^\circ\text{C}$ <sup>30</sup>. Andere Arbeitskreise fanden ebenfalls verbesserte Thermostabilitäten<sup>2</sup>.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Immobilisierung der Enzyme sowie die Eigenschaften der immobilisierten Enzyme durch die polymeren Träger stark beeinflusst werden. Für jedes Enzym und für jeden speziellen Anwendungszweck des betreffenden immobilisierten Enzyms muß ein Träger und der Immobilisierungsvorgang optimiert werden. Einen universell anwendbaren reaktiven Träger wird es wohl nicht geben. Es ist daher für den makromolekularen Chemiker eine reizvolle Aufgabe, die Kooperation von Enzym und Träger für den speziellen Einsatz zu entwickeln.

#### Anwendung immobilisierter Enzyme

Wie schon in der Einführung hervorgehoben wurde, ergeben die immobilisierten Enzyme interessante Möglichkeiten für die präparative Reaktionsführung sowie für die industrielle Verfahrenstechnik.

Folgende interessante Möglichkeiten für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie bieten sich an:

Die Nahrungsmittelindustrie verwendet vielfach Proteine bzw. Proteinhydrolysate. Oft werden die Proteine vor der Verwendung hydrolysiert, um eine Geschmacksverbesserung bzw. eine bessere Löslichkeit oder Verdaulichkeit der Proteine zu erzielen.

Für die Hydrolyse der Proteine lassen sich immobilisierte Enzyme besonders gut verwenden, da sie gegenüber löslichen Enzymen besondere Vorteile bieten. So können hier kontinuierliche Verfahren angewendet werden, die eine bessere Steuerung des Hydrolyseprozesses ermöglichen. Durch die Wiederverwendungsmöglichkeit der immobilisierten Enzympräparate lassen sich die Kosten wesentlich erniedrigen. Auch arbeiten die Verfahren außerordentlich umweltfreundlich.

Immobilisiertes Pepsin kann verwendet werden, um in einem kontinuierlichen Verfahren Quark aus Magermilch herzustellen<sup>35</sup>.

Trägergebundene Pektinasen bieten sich an, um Obst-säfte, Wein und Bier zu klären<sup>2, 5</sup>.

Für die enzymatische Gewinnung von Traubenzucker aus Maisstärke – der heutigen wichtigsten industriellen Anwendung von Enzymen – hat Corning ein vollautomatisch arbeitendes Verfahren unter Verwendung von immobilisierter Glucoamylase fertig entwickelt<sup>36</sup>.

Mit immobilisierter Hexose-Isomerase kann die kommerziell sehr interessante Umwandlung von Glucose in

Fructose bewerkstelligt werden. Viele weitere Beispiele lassen sich aus der Nahrungsmittelchemie noch anführen<sup>2</sup>.

In Japan wird auf Sephadex immobilisierte L-Aminosäureacylase für kontinuierliche Racematspaltungen von DL-Aminosäuren industriell verwendet<sup>37</sup>. Auch immobilisierte Penicillinamidase wird in England, den USA und in Schweden bei der Herstellung von 6-Aminopenicillinsäure zur Penicillinsynthese industriell genutzt<sup>36</sup>.

Es wurden analytische Methoden entwickelt, die es ermöglichen, unter Verwendung von immobilisierten Enzymen Harnstoff, Harnsäure, Glucose, Aminosäuren und Acetylcholin quantitativ zu bestimmen. Bei diesen analytischen Methoden verbraucht das Enzym ein Reagens oder erzeugt ein Produkt, das analytisch gemessen werden kann. Dies wird entweder mit Elektroden vorgenommen, oder der Vorgang wird mit anderen analytischen Möglichkeiten verfolgt, wobei dann oft kontinuierlich arbeitende Säulen, die das immobilisierte Enzym enthalten, verwendet werden<sup>38</sup>.

Das gesamte Gebiet der immobilisierten Enzyme befindet sich augenblicklich im Stadium rascher Entwicklung. Besonderes Interesse kommt jetzt den immobilisierten Multienzymsystemen zu; dabei werden gleichzeitig oder getrennt mehrere zusammenwirkende Enzyme immobilisiert. Dadurch wird es möglich, metabolische Teilprozesse nachzuvollziehen<sup>39, 40</sup>. Auch die Kombination von immobilisierter Dehydrogenase, die als Coferment NAD benötigt, mit einem entsprechenden Redoxharz, das zur Regeneration des bei der Enzymreaktion entstehenden NADH<sup>+</sup> verwendet wird, ergibt eine interessante Möglichkeit<sup>41</sup>.

Trotz der vielen interessanten Erfolge befindet sich die industrielle und anderweitige Nutzung der immobilisierten Enzyme im Anfangsstadium der Entwicklung. Mit Sicherheit kann jedoch schon jetzt vorausgesagt werden, daß immobilisierte Enzyme in der Industrie eine wichtige Rolle spielen und viele heute gängige Prozesse durch sie ersetzt werden.

Für die Hilfe bei der Zusammenstellung dieser Übersicht danke ich besonders Herrn Dipl.-Chem. J. Schlüsen und Herrn Dipl.-Chem. E. Ehrenthal.

#### Literatur

- 1 O. Zaborzky, *Immobilized Enzymes*, CRC Press, Cleveland (Ohio) 1973.
- 2 H. H. Weetall, *Chemiker-Ztg.* 97 (1973) 611.
- 3 G. P. Royer, J. P. Andrews und R. Uy, *Enzyme Technol. Digest* 1 (1973) 99.
- 4 H. D. Orth und W. Brümmer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 319.
- 5 W. R. Vieth und K. Venkatasubramanian, *Enzyme Engineering*, Vorabdruck aus *Chemtech* (ACS), cf. Part I, *ibid.* 1973, 677; Part II, III, IV *ibid.*, im Druck.
- 6 D. H. Campbell, E. Luescher und L. S. Lerman, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 37 (1951) 575.
- 7 R. Axen und J. Porath, *Nature* 210 (1966) 367.
- 8 M. A. Mitz und L. J. Summaria, *Nature* 189 (1961) 576.
- 9 C. G. Glassmeyer und J. D. Ogle, *Biochemistry* 10 (1971) 786.
- 10 G. Kay und E. M. Crook, *Nature* 216 (1967) 514.
- 11 T. Sato, M. Mori, T. Tosa und I. Chibata, *Arch. Biochem. Biophys.* 147 (1971) 788.
- 12 R. Axen, J. Porath und S. Ernback, *Nature* 214 (1967) 1302.
- 13 a) S. A. Barker, H. Cho Tun, S. H. Doss, C. J. Gray und J. F. Kennedy, *Carbohydr. Res.* 17 (1971) 471.
- b) S. A. Barker, S. H. Doss, C. J. Gray, J. F. Kennedy, M. Stacey und T. H. Yeo, *Carbohydr. Res.* 20 (1971) 1.
- 14 R. Axen, P. Vretblad und J. Porath, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 1129.
- 15 A. Bar-Eli und E. Katchalski, *Nature* 188 (1960) 856.
- 16 N. Grubhofer und L. Schleith, *Naturwiss.* 40 (1953) 508.
- 17 G. Manecke und K. E. Gillert, *Naturwiss.* 42 (1955) 212.
- 18 H. Brandenberger, *Angew. Chem.* 67 (1955) 661.
- 19 a) G. Manecke, S. Singer und K. E. Gillert, *Naturwiss.* 45 (1958) 440.
- b) G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 119.
- 20 a) W. E. Hornby und H. Filippusson, *Biochim. Biophys. Acta* 220 (1970) 343.
- b) P. V. Sundaram und W. E. Hornby, *FEBS Letters* 10 (1970) 325.
- 21 K. Mosbach, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 2084.
- 22 Y. Levin, M. Pecht, L. Goldstein und E. Katchalski, *Biochemistry* 3 (1964) 1905.
- 23 H. H. Weetall und L. S. Hersh, *Biochim. Biophys. Acta* 185 (1969) 464.
- 24 G. Manecke, S. Singer und K. E. Gillert, *Naturwiss.* 47 (1960) 63.
- 25 G. Manecke und S. Singer, *Makromol. Chem.* 39 (1960) 13.
- 26 G. Manecke und G. Günzel, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 199.
- 27 G. Manecke und H. J. Förster, *Makromol. Chem.* 91 (1966) 136.
- 28 G. Manecke und G. Günzel, *Naturwiss.* 54 (1967) 531.
- 29 G. Manecke, G. Günzel und H. J. Förster, *J. Polymer Sci. C* 30 (1970) 607.
- 30 G. Manecke und J. Schlüsen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 31 G. Manecke und H.-G. Vogt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 32 S. A. Barker, J. F. Kennedy und A. Rosevear, *J. Chem. Soc. C* 1971, 2726.
- 33 G. Manecke und R. Pohl, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 34 a) L. Goldstein, Y. Levin und E. Katchalski, *Biochemistry* 3, (1964) 1913.
- b) L. Goldstein, in *Methods in Enzymology* 19 (1970) 935, (Editors: G. E. Perlman und L. Lorand), Academic Press, New York 1970.
- 35 L. K. Ferrier, T. Richardson und N. F. Olson, *J. Dairy Sci.* 54 (1971) 762.
- 36 H. H. Weetall, *Food Prod. Develop.* 1 (1973) 46.
- 37 J. Chibata, T. Tosa, T. Sato, T. Mori und Y. Matsuo, in *Fermentation Technology Today* (Editor: G. Terui), Society of Fermentation Technology, Japan 1972.
- 38 G. G. Guilbault, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 3 (1972) 361.
- 39 B. Mattiasson und K. Mosbach, *Biochim. Biophys. Acta* 235 (1971) 253.
- 40 H. U. Bergmeyer und D. Jaworek (Böhringer Mannheim GmbH), Ger. Offen. 2214442 (24. März 1972), cf. *Chem. Abstr.* 80 (1974) 37430 t.
- 41 G. Manecke und B. Carl, unveröffentlicht.



## Polymerisation im festen Zustand

Von G. Wegner\*

### Summary

By careful investigation of the principles of organic solid-state chemistry some new preparative methods have been developed which allow the synthesis of quite regular and unusual polymers. These methods are based on the proper understanding and use of the packing properties of organic molecules within their crystals. Typical examples are the synthesis of sterically uniform polymers of extremely high molecular weight with cyclobutane rings in the base unit starting from diolefins as reported by Hasegawa and coworkers and the synthesis of macroscopic single-crystals of high-polymers which exhibit a backbone of conjugated triple- and doublebonds starting from di- or triacetylenes as reported by Wegner and his coworkers. The synthetic aspects and the scope of these reactions will be discussed. As it turns out, some new routes to direct synthesis of chiral polymers from achiral monomers lie within the scope of these reactions. Considering general packing properties the failure of vinyl monomers to polymerize into ordered polymers by solid-state polymerization becomes well understood. Some of these monomers are, however, well suited to show polymerizability inside monolayers or inclusion compounds. Examples for such reactions are discussed in relation to the forementioned topochemical polymerizations.

### 1 Einleitung und Grundlagen

In lebenden Systemen finden sehr spezifische Reaktionen wie beispielsweise die Synthese von Polypeptiden in geordneten Aggregaten von Molekülen oder an deren Oberfläche statt. Die hohe Spezifität biochemischer Reaktionen wird durch den Ordnungszustand der reagierenden Moleküle gedeckt. Es wird angenommen, daß in Enzymkomplexen oder Membranen durch die Packung, d. h. durch die räumliche Anordnung der Moleküle relativ zueinander, der Übergangszustand einer bestimmten Reaktion bereits fixiert oder wenigstens so vorgebildet ist, daß nur diese eine Reaktion aus einer Anzahl von möglichen Reaktionsweisen ausgewählt wird.

Nichts scheint daher näher zu liegen, als die Packung organischer Moleküle in ihren Kristallen ebenfalls für spezifische Reaktionen auszunutzen. Es ist das Verdienst

des früh verstorbenen G. M. J. Schmidt, auf den Zusammenhang von molekularer Packung und Reaktionsfähigkeit in organischen Kristallen hingewiesen zu haben<sup>1,2</sup>. Mit seinen richtungweisenden Arbeiten über den Einfluß der Kristallstruktur auf die Dimerisierung der Zimtsäure und ihrer Derivate im festen Zustand hat er das Grundgesetz topochemischer, d. h. gitterkontrollierter Reaktionen formuliert. Es besagt, daß Reaktionen in Kristallen mit einem Minimum an Bewegung der Moleküle im Ausgangskristall kontrolliert werden. Nun sind Kristalle aber räumliche Gebilde, die aus Gitterbausteinen dreidimensional regelmäßig aufgebaut sind. Die Gitterbausteine, z. B. einzelne Moleküle, sind jedoch durch Van-der-Waals-Abstände voneinander getrennt und daher in der Regel zu weit entfernt, um miteinander reagieren zu können. Die Reaktivität fester Stoffe ist daher auch prinzipiell an die Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Gitterbausteine gebunden.

Organische Moleküle lassen sich ebenfalls als räumlich ausgedehnte Gebilde verstehen, bei denen einzelne Molekülteile im Kristallgitter Rotations- oder Schwingungsbewegungen ausführen können, ohne daß sich die Schwerpunktslagen der Moleküle auf ihren Gitterplätzen ändern. Die Ausnutzung dieser Beweglichkeiten für chemische Reaktionen bildet die Grundlage der Reaktionen, die im eigentlichen Sinn als Polymerisationen im festen, d. h. kristallinen Zustand bezeichnet werden.

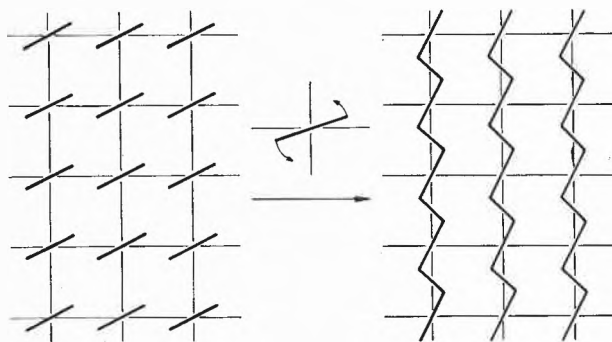


Abb. 1. Schematische Darstellung einer topochemischen Polymerisation

\* Prof. Dr. G. Wegner  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz  
Jakob-Welder-Weg 15  
D-65 Mainz

Abb. 1 zeigt ein auf dieser Grundlage aufgebautes Reaktionsprinzip. Stäbchenförmige Moleküle mit je einer reaktionsfähigen funktionellen Gruppe an beiden Enden sind so in Stapeln angeordnet, daß sich je zwei reaktionsfähige Gruppen benachbarter Moleküle im Abstand von etwa 3 Å befinden. Durch sukzessive Drehung aufeinanderfolgender Moleküle oder durch Scherung eines gesamten Stapels tritt Polymerisation ein, ohne daß die Schwerpunkte der Monomermoleküle ihren Gitterplatz verlassen. Reaktionen, die in dieser Weise ablaufen, werden im engeren Sinn als «topochemische Reaktionen» bezeichnet<sup>1,3</sup>.

Topochemische Reaktionen haben als präparative Methode zur Synthese sterisch einheitlicher Polymerer mit zum Teil kompliziertem Aufbau Bedeutung erlangt. In einigen Fällen gelingt es sogar, direkt makroskopische Polymereinkristalle zu erzeugen. Solche Kristalle lassen sich bekanntlich auf konventionellem Weg durch Kristallisation bereits fertiger Makromoleküle nicht herstellen. Im folgenden sollen daher insbesondere präparative Aspekte dieser nach neuen Prinzipien ablaufenden Polymerreaktionen behandelt werden.

## 2 Vier-Zentren-Photopolymerisation

Die von Hasegawa, Nakanishi und Mitarbeitern bearbeitete sogenannte Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen, die auf Arbeiten von G. M. J. Schmidt<sup>2</sup> über die Dimerisierung der Zimtsäuren beruht, ist eine nach dem in Abb. 1 geschilderten Prinzip ablaufende Photopolymerisation im kristallinen Zustand. Aus Mo-

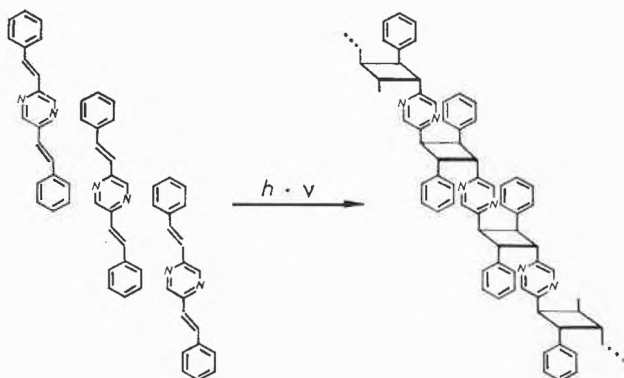
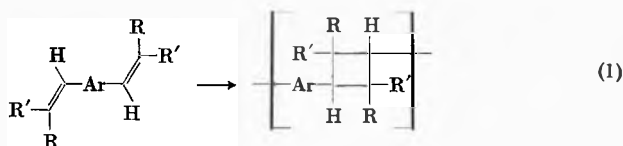


Abb. 2. Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen am Beispiel der Polymerisation von Distyrylpyrazin

lekülen vom Typ des Distyrylpyrazins (1) oder Derivaten der *p*-Phenylbisacrylsäure (2), die im Kristall in einer Kopf-Schwanz-Anordnung gepackt sind, wie in Abb. 2 angedeutet ist, erhält man nach Gleichung 1 Polymere mit dem Cyclobutanring im Grundbaustein und einer völlig regelmäßigen Anordnung der Substituenten. In Tabelle 1 sind einige repräsentative Beispiele für re-

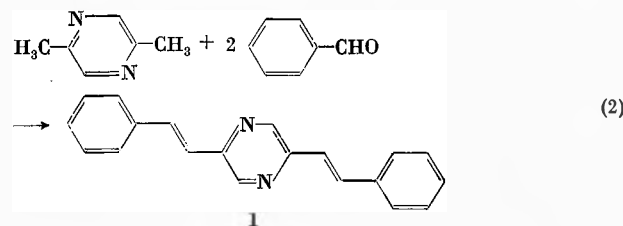
aktive Monomere und Angaben zur präparativen Durchführung der Polymerisation zusammengestellt. Die Daten sind den Arbeiten von Hasegawa und Mitarbeitern entnommen<sup>4-7</sup>. Die Photopolymerisation erfolgt durch Bestrahlung einer Suspension der gepulverten Monomerkristalle in einem Gemisch von Wasser und Äthanol mit ultraviolettem Licht. Meist wird eine Quecksilber-Hochdrucklampe benutzt. Da die effektiven Wellenlängen, bei denen das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wird, im Bereich der langwelligen Absorptionskante der Monomeren liegen, d. h. im Bereich von 350 bis 450 nm, können auch andere Lichtquellen Verwendung finden.



Ar, R, R': vgl. Tabelle 1

Quantitativer Umsatz ist meist nach wenigen Stunden Bestrahlungsdauer erreicht. Die Reaktion verläuft nur im kristallinen Zustand in einheitlicher Weise unter 1,2-Cycloaddition, wie es in Abb. 2 angegeben ist. In flüssiger Phase oder Lösung tritt dagegen radikalische Polymerisation der olefinischen Doppelbindungen unter Bildung vernetzter Produkte ein<sup>4-6</sup>. Die Photopolymerisation ist insofern als reversibel zu bezeichnen, als die rekristallisierten festen Polymeren oder ihre Lösungen bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultraviolettem Licht ( $\lambda < 340$  nm) unter Rückbildung der Monomeren oder Dimeren depolymerisieren<sup>4,8</sup>. Auch bei niedermolekularen Cyclobutan-derivaten wird eine photochemische Retrodimerisierung beobachtet<sup>9</sup>.

Die Synthese der Monomeren ist unkompliziert und verläuft in der Regel nach einem der folgenden drei Verfahren mit ausgezeichneter Ausbeute. Nach Gleichung (2) erhält man durch direkte Kondensation von 2,5-Dimethylpyrazin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Benzoesäureanhydrid als Kondensationsmittel Distyrylpyrazin (1).



Eine andere Methode zur Herstellung der gewünschten Diolefine ist die Wittig-Reaktion. So erhält man z. B. durch Reaktion von *p*-Xylylen-bis-(triphenylphospho-

Tabelle 1. Beispiele für die Vier-Zentren-Photopolymerisation von Diolefinen nach Gl. (1) (Daten nach Hasegawa und Mitarbeitern<sup>4-7</sup>)

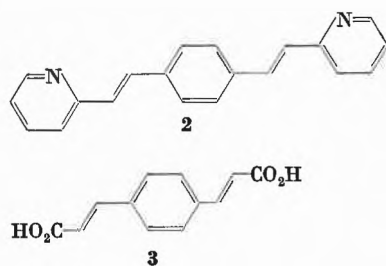
Monomeres	Allgemeine Struktur der Monomeren:	Lichtquelle <sup>a)</sup>	Reaktionszeit <sup>b)</sup> (Stunden)	Ausbeute (%)	Viskosität <sup>c)</sup> (dl/g)	Schmp. der Polymeren (°C)
1		A	2	100	1,0-10	339-343
2		C	9	100	0,3-2,0	340
3		B	27	100	0,12	290
4		B	1,5	100	25	415
5		A	49	65	0,45	320
6		B	10	100	1,50	405
7		A	7	100	0,3	290
8		A	144	66	2,6	340

a) Hg-Hochdrucklampe, A: 100 W, B: 450 W, C: 500 W.

b) Alle Reaktionen bei Raumtemperatur; Monomerkristalle dispergiert in Wasser oder Wasser/Äthanol-Mischung.

c) Alle Messungen in konz. Schwefelsäure mit Ausnahme der Polymeren aus 1 und 2; diese Polymeren wurden in Trifluoressigsäure vermessen.

niumchlorid) mit Pyridin-2-aldehyd das gewünschte Monomere 1,4-Bis( $\beta$ -pyridyl)-2-vinylbenzol (P2VB) (2). Ein bequemes Ausgangsprodukt ist auch Terephthal-

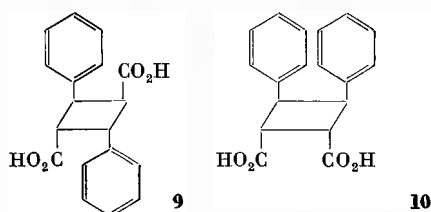


aldehyd. Kondensation mit Malonsäure oder ihren Derivaten, Cyanessigsäure, Acetophenon, Cyanacetophenon oder Benzylcyanid ergibt nach Hydrolyse, Decarboxylierung oder Amidierung die gewünschten Reaktionsprodukte; so erfolgt z. B. die Herstellung von *p*-Phenylbis(acrylsäure) (3) am besten durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit Malonsäure und anschließende Decarboxylierung<sup>5</sup>.

Die Polymeren weisen nach Angaben von Hasegawa und Mitarbeitern<sup>4</sup> hohe Schmelzpunkte auf, können jedoch nicht ohne Zersetzung aufgeschmolzen werden. In der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt thermische Depolymerisation<sup>12</sup>. Die Polymeren sind kristallin und besitzen

in dem Zustand, in dem sie unmittelbar nach der Polymerisation erhalten werden, keine amorphen Anteile. Sie sind daher nur sehr schwer löslich. Viskositätsmessungen können in konzentrierter Schwefelsäure, Trifluoressigsäure oder ähnlichen polaren Lösungsmitteln vorgenommen werden. Je nach Polymerisationsbedingungen werden außergewöhnlich hohe Molekulargewichte erreicht<sup>4, 6</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse einiger Monomere und kristallographische Untersuchungen zum Verlauf der Polymerisation in fester Phase<sup>4, 6</sup> beweisen eindeutig, daß die Polymeren ausschließlich die in Abb. 2 angegebene Struktur besitzen, d. h. eine zentrosymmetrische Anordnung der Substituenten am Cyclobutanring nach Art der  $\alpha$ -Truxillsäure (9).

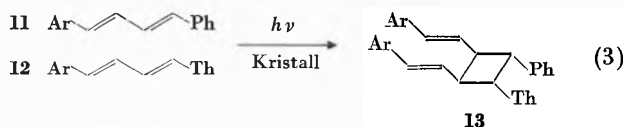


Da die Einkristalle der Monomeren während der Polymerisation in polykristalline Aggregate von untereinander leicht mißorientierten, sehr kleinen Blöcken zerfallen, konnte bisher leider keine Strukturanalyse der Polymeren erhalten werden. Die zentrosymmetrische Struktur der Polymeren wird jedoch auch durch die kernmagnetischen Resonanzspektren der löslichen Oligomeren erhärtet<sup>4, 5</sup>.

Bei der Dimerisierung von Derivaten der Zimtsäure tritt häufig, je nach eingesetzter Modifikation des Ausgangsproduktes, auch ein Reaktionsprodukt mit spiegel-symmetrischer Anordnung der Substituenten nach Art der  $\beta$ -Truxinsäure (10) auf<sup>2</sup>. Polymere mit dieser Anordnung der Substituenten im Grundbaustein wurden bisher nicht aufgefunden, obgleich nicht einzusehen ist, warum sie sich nicht bilden sollten, vorausgesetzt, es läßt sich die geeignete Modifikation eines Monomeren herstellen.

Von prinzipiellem Interesse ist ferner die Möglichkeit zur Erzeugung von chiralen Polymeren aus unsymmetrisch substituierten Diolefinen nach Abb. 3. Die Photopolymerisation der unsymmetrischen Diolefine muß zu Polymeren ohne Symmetrieelement im Cyclobutanring führen. Im Bereich der niedermolekularen organischen Festkörperchemie wurden nach diesem Prinzip bereits erfolgreich asymmetrische Synthesen durchgeführt<sup>14</sup>. So erhielten B.S. Green und Mitarbeiter durch Bestrahlen von chiralen Mischkristallen aus 2,6-Dichlordiphenylbutadien (11) und seinem Thiophenanalogen (12) das optisch aktive Heterodimere 13.

Es gibt bisher keine Berichte darüber, ob das in Abb. 3 skizzierte Prinzip zur Synthese von chiralen Polymeren in die Praxis umsetzbar ist.



Bei der Vier-Zentren-Photopolymerisation handelt es sich übrigens nicht um eine Kettenreaktion, sondern die Polyreaktion verläuft unter schrittweiser Addition von Monomereinheiten. Jede Addition ist ein photochemischer Elementarschritt. Daher entstehen zunächst Dimere und über das Stadium von Oligomeren werden erst bei sehr hohen Umsätzen wirklich hochmolekulare Produkte erhalten<sup>4, 7</sup>.

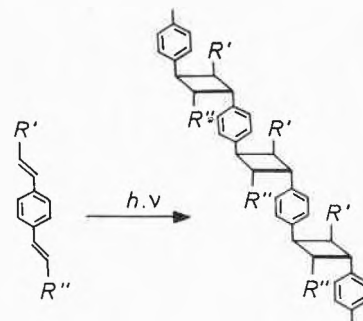


Abb. 3. Bildung eines chiralen Polymeren aus einem achiralen Monomeren durch Vier-Zentren-Photopolymerisation

### 3 Topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

Die von Wegner im Jahr 1968 aufgedeckte topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen<sup>14-16</sup> verläuft ebenfalls nach dem in Abschnitt 1 geschilderten Prinzip. Im Monomerkristall sind die Moleküle so angeordnet, daß die konjugierten Dreifachbindungen wie die Sprossen einer Leiter mit etwa 3 Å Abstand voneinander liegen. Durch sukzessive Drehung jeder Sprosse oder durch Scherung der gesamten Leiter kommt die Polymerisation unter 1,4-Verknüpfung benachbarter Dreifachbindungssysteme zustande. Dieser Vorgang ist in Abb. 4 skizziert. Nach Gleichung 4 entstehen Polymere, die eine Hauptkette aus aufeinander folgenden Dreifach-, Einfach- und Doppel-



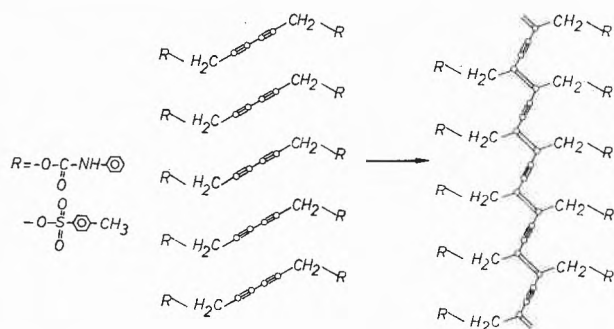


Abb. 4. Schema der topochemischen Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

bindungen besitzen und damit über eine völlig konjugierte, planare Hauptkette verfügen. Die Substituenten sind in all-trans-Stellung bezogen auf die Doppelbindungen angeordnet<sup>17, 18</sup>.

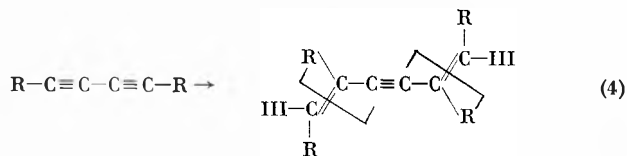

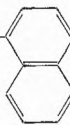
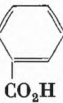

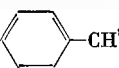
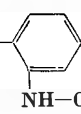
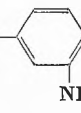
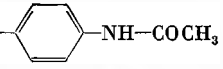

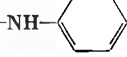


Tabelle 2. Beispiele für die topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen nach Gl. (4)  
Allgemeine Struktur der Monomeren:  $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$

Monomeres	Schmp. der Monomeren (°C)	Ausbeute und Reaktionsbedingungen a) photochemisch <sup>a)</sup> b) thermisch <sup>b)</sup>
14 R = R': -CH <sub>2</sub> OH	112	nicht bestimmt 2 (80°C, 10 Stunden)
15 R = R': -CH <sub>2</sub> -O-CO-NH- 	172	53 (2 Stunden) 100 (110°C, 20 Stunden)
16 R = R': -CH <sub>2</sub> -O-CO-NH- 	205	nicht bestimmt 100 (163°C, 30 Stunden)
17 R = R': -CH <sub>2</sub> -O-CO- 	153	30 (2 Stunden) nicht bestimmt
18 R = R': -CH <sub>2</sub> -O-CO- 	71	nicht reaktiv
19 R = R': -CH <sub>2</sub> -O-SO <sub>2</sub> - 	96	50 (2 Stunden) 100 (65°C, 50 Stunden)
20 R: -CH <sub>2</sub> -OH, R': CH <sub>3</sub>	44	25 (0,1 Stunde) nicht bestimmt
21 R = R': 	235	19 (1 Stunde) 36 (172°C, 24 Stunden)
22 R = R': 	252	25 (1 Stunde) 89 (120°C, 48 Stunden)
23 R = R': 	345 (Zers.)	nicht reaktiv
24 R: -CH <sub>2</sub> OH, R': -C≡C-CH <sub>2</sub> OH	140	20 (3 Stunden) 87 (60°C, 52 Stunden)
25 R: -CH <sub>2</sub> -OCO-NH-  R': -C≡C-CH <sub>2</sub> -OCO-NH- 	c)	20 (3 Stunden) 71 (100°C, 22 Stunden)

a) Photochemische Polymerisation erfolgte durch Bestrahlen einer Suspension der Monomeren in Wasser bei 25°C mit einer Hg-Hochdrucklampe (200 W). Ausbeute in Prozent, Reaktionszeit in ( ).

b) Thermische Polymerisation bei der in ( ) angegebenen Temperatur und Temperaturzeit. Ausbeute in Prozent.

c) Polymerisiert spontan, bevor der Schmp. erreicht ist.

Die Polymerisation der farblosen Monomerkristalle wird durch energiereiche Strahlung, ultraviolettes Licht oder durch Tempern unterhalb des Schmelzpunktes der Monomeren ausgelöst. In Schmelze oder Lösung tritt keine Polymerisation ein<sup>14</sup>.

Die topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen stellt ein breit anwendbares Syntheseprinzip zur Darstellung von Polymeren mit konjugierter Hauptkette dar. Die Struktur der Polymeren wird durch Röntgenstrukturanalyse<sup>16-18</sup> und Raman-Spektroskopie<sup>19</sup> belegt. In vielen Fällen gelingt es, aus Einkristallen der Monomeren ebensolche Einkristalle der Polymeren zu erzeugen. Durch thermische Polymerisation des Monomeren 19 (Tabelle 2) können z. B. mühelos perfekte Polymereinkristalle mit mehr als 1g Gewicht hergestellt werden. Damit sind erstmals makroskopische Einkristalle aus Makromolekülen zugänglich, die insbesondere in Hinblick auf ihre elektrischen und spektralen Eigenschaften von außerordentlichem Interesse sind. Bei den bisher bekannten Festkörperpolymerisationen wie z. B. bei der Polymerisation von Trioxan<sup>20</sup> oder Tetroxan<sup>21</sup> oder bei der oben behandelten Vier-Zentren-Photopolymerisation werden nur mikrokristalline oder fehlgeordnete, fibrilläre Aggregate des jeweiligen Polymeren erhalten. In diesen Fällen verläuft die Polymerisation unter Zerfall der Ausgangskristalle. Dies hängt mit dem Mechanismus dieser Polymerisationen zusammen, die sich als Phasenumwandlungen beschreiben lassen, welche durch Keimbildung und Wachstum individueller Keime in der Matrix des Ausgangskristalls charakterisiert sind. Die Polymerisation der Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen läßt sich dagegen als eine Homogenreaktion verstehen. Die Polymerketten wachsen unabhängig voneinander und bilden eine feste Lösung von Makromolekülen in der Matrix des Monomeren<sup>22</sup>.

In Tabelle 2 sind repräsentative Beispiele für polymerisierbare Monomere und Polymerisationsbedingungen zusammengestellt. Nicht alle Di- oder Triacetylene sind polymerisierbar. Die Reaktionsfähigkeit der Monomeren wird im wesentlichen durch ihr Packungsverhalten und nicht durch die üblicherweise diskutierten mesomeren oder induktiven Effekte bestimmt. In der Regel gelingt es, von einzelnen Monomeren verschiedene Modifikationen zu erzeugen, die unterschiedliche Reaktivität aufweisen. In vielen Fällen ist nur eine Modifikation reaktiv, während die anderen nicht polymerisierbar sind. Über den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur, Packungsverhalten und Reaktivität lassen sich jedoch anhand der bisher gesammelten Daten gewisse Regeln aufstellen.

In einer reaktionsfähigen Anordnung befinden sich die Monomeren dann, wenn benachbarte Moleküle die in Abb. 5 angedeutete Relation besitzen. Ausgehend vom ersten Molekül, muß das zweite senkrecht zu den konjugierten Bindungen translatiert und so verschoben werden, daß sich ein Winkel von etwa 40° zwischen

Translationsachse und Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte einstellt. Der Abstand zwischen benachbarten Molekülschwerpunkten muß zwischen 4,7 und 5,2 Å betragen. Bei einem Abstand von 4,9 Å verläuft die Polymerisation am besten, d. h. die Änderung der Gitterdimensionen während der Polymerisation ist minimal. Die Einstellung der geometrisch wünschenswerten Relation zwischen benachbarten Monomeren wird durch das Packungsverhalten der Seitengruppen an den Dreifachbindungen bewirkt. Reaktive Modifikationen werden insbesondere von solchen Diacetylenen gebildet, deren Substituenten polare Gruppen enthalten, die zur Ausbildung gerichteter Wechselwirkungen fähig sind, wie z. B. Hydroxyl, Carboxyl-, Amid- oder Urethangruppen. Das Vorhandensein solcher Gruppen ist jedoch nicht unbedingt Voraussetzung für Reaktionsfähigkeit. So besitzt z. B. das rein aliphatisch substituierte Octacosadiin eine Tieftemperaturmodifikation, die photochemisch außerordentlich leicht polymerisiert werden kann, während die oberhalb von 15°C bis zum Schmelzpunkt bei 36°C stabile Hochtemperaturmodifikation inaktiv ist<sup>23</sup>.

Verzweigungen in  $\alpha$ -Stellung zu den konjugierten Dreifachbindungen oder voluminöse Seitengruppen verhindern die Polymerisation. Verbindungen mit annelierten Ringen (vgl. 16, Tabelle 2) sind jedoch gut polymerisierbar<sup>14</sup>, da sich die in Abb. 5 skizzierte Anordnung mit ihnen leicht verifizieren läßt.

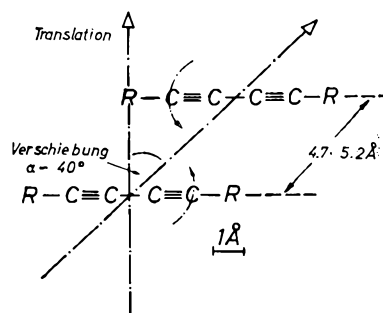
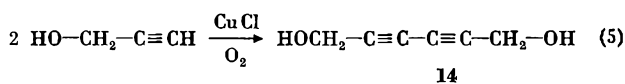


Abb. 5. Packungsrelation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen, wie sie für die topochemische Polymerisation benötigt wird

Die Synthese der Monomeren erfolgt durch oxidative Kupplung von terminalen Acetylenen. Als Beispiel sei die Synthese von Hexadiindiol (14) aus Propargylalkohol mit Kupferchlorid und Sauerstoff in Gleichung (5) angeführt<sup>24</sup>.

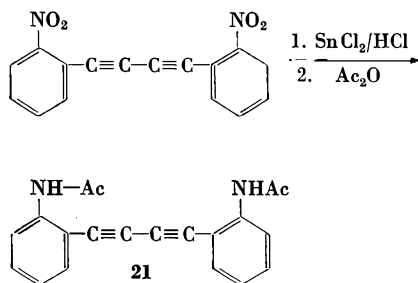
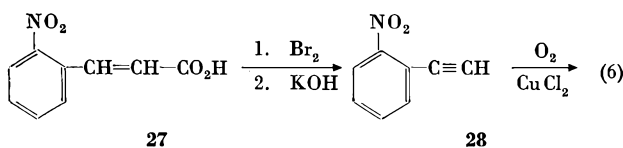


14

Die Ausbeuten bei der oxidativen Kupplung von Acetylenen sind im allgemeinen gut, insbesondere wenn die

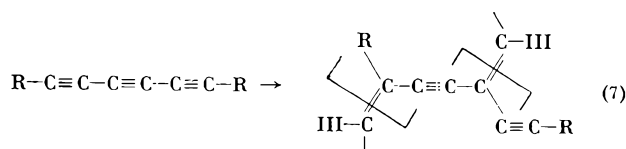
Reaktion in der Variante nach Hay<sup>25</sup> mit tertiären Aminen katalysiert wird.

Die Synthese von Monomeren mit aromatischen Substituenten in  $\alpha$ -Stellung zur Dreifachbindung wird durch die Synthese von *N,N'*-Diacetyl-*o,o'*-diaminodiphenyldiacetylen (**21**) beschrieben<sup>26</sup>. Ausgehend von dem *o*-Nitrozimtsäureester **27** erhält man nach Bromierung und alkalischer Dehydrobromierung unter Hydrolyse und Decarboxylierung das *o*-Nitrophenylacetylen **28**. Nach oxidativer Kupplung, Reduktion der Nitrogruppen und Acetylierung, erhält man das sehr reaktive Monomere **21**. Nur *ortho*- und *meta*-disubstituierte Derivate des Diphenyldiacetylen sind reaktiv. Die entsprechenden *p*-disubstituierten Diphenyldiacetylene können nicht



polymerisiert werden. Dieses Reaktionsverhalten läßt sich aufgrund packungstheoretischer Überlegungen völlig erklären<sup>26</sup>.

Triacetylene werden nach den Vorschriften von Armitage und Mitarbeitern<sup>27</sup> synthetisiert. In der Literatur wird ihre Reaktionsfähigkeit im festen Zustand, die an der spontanen Verfärbung der kristallinen Stoffe leicht kenntlich ist, häufig beschrieben. Unsere Untersuchungen<sup>16</sup> ergaben, daß die Triine nach Gleichung (7) polymerisieren. Wie bei den Diacetylenen verläuft die Polymerisation unter Verknüpfung der Monomeren in 1,4-Stellung, wobei ein Grundbaustein mit seitenständiger Acetylengruppe gebildet wird.



Ein interessanter Fall von Isomerie muß dann diskutiert werden, wenn man zyklische Diacetylene polymerisiert. Sind die Monomeren im Ausgangskristall in Polymerisationsrichtung durch einfache Translationssymmetrie verknüpft, so entsteht das in Abb. 6a skizzierte chirale Polymere. Sind jedoch benachbarte Monomere in Polymerisationsrichtung im Sinn einer Gleitspiegelebene symmetrieverknüpft, so muß das in Abb. 6b skizzierte achirale Polymere entstehen, in dem sich die Schlaufen abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ebene befinden, die durch die konjugierte Hauptkette definiert ist. Wir haben entsprechende Polymerisationsversuche mit dem zyklischen Ester **29** angestellt<sup>28</sup>. Die Kristalle dieser Verbindung lassen sich photochemisch sehr gut polymerisieren, während die thermische Polymerisation nur langsam verläuft. Unsere röntgenographischen Untersuchungen an diesem System bestätigen das bereits von Baughman<sup>29</sup> gefundene Ergebnis, daß nämlich ein Polymeres mit der in Abb. 6b dargestellten Symmetrie gebildet wird. Bisher ist es leider noch nicht gelungen, eine reaktive Modifikation dieses Monomeren zu finden, in der die Moleküle in Polymerisationsrichtung nur Translationssymmetrie aufweisen. Da in der Literatur jedoch

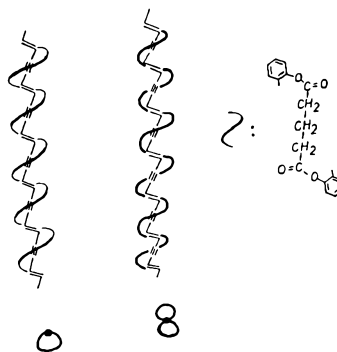
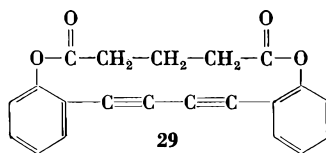


Abb. 6. Zwei mögliche Isomere, die durch topochemische Polymerisation des Monomeren **29** entstehen können. a) links: chirales Makromolekül; b) rechts: achirales Makromolekül (aufeinanderfolgende Grundbausteine sind im Sinn einer Gleitspiegelung symmetrieverknüpft)

reaktive Modifikationen von zahlreichen zyklischen Diacetylenen beschrieben worden sind<sup>30</sup>, sollte man bei einer systematischen Suche bald auf einen Fall stoßen, bei dem die in Abb. 6a angedeutete Polymerstruktur gebildet wird.



Die auffälligste Eigenschaft aller polymeren Di- oder Triacetylene ist ihre tiefe Eigenfarbe, die der konjugierten Hauptkette der Polymeren zugeschrieben werden muß. Je nach Art der Substituenten liegen die Absorptionsmaxima der kristallinen Polymeren im sichtbaren Bereich zwischen 480 und 600 nm<sup>16, 31-33</sup>. Der Zusammenhang zwischen Lage des Absorptionsmaximums und der Natur der Substituenten ist noch ungeklärt.

Die Polymeren zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb von 200 °C ohne zu schmelzen. Sie sind in der Regel in polaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretrisamid, Dimethylformamid oder Tetramethylharnstoff löslich. Polymere mit längeren aliphatischen Seitenketten sind auch in höher siedenden Äthern oder Kohlenwasserstoffen löslich. Während die kristallinen Verbindungen sehr stabil sind, zersetzen sich die Lösungen der Polymeren leicht, insbesondere in Gegenwart von tertiären Aminen oder anderen alkalischen Zusätzen. Viskositätsmessungen deuten darauf hin, daß die Polymeren sehr hohe Molekulargewichte besitzen.

Die kristallinen Polymeren zeigen elektrische Dunkel- und Photoleitfähigkeit<sup>32, 33</sup>. Die beobachteten spez. Leitfähigkeiten sind überraschend gering (etwa 10<sup>-11</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bei 25 °C), wenn man gängige Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Struktur zugrunde legt.

Über chemische Umsetzungen an den Polymeren liegen bisher nur geringe Erfahrungen vor. Von Interesse ist die von Kiji<sup>34</sup> berichtete heterogene Umsetzung der reaktiven Tosyl-Seitengruppen des Polymeren **19** mit Lithiumdiphenylphosphin zu einem polymeren Phosphin, das nach anschließender Umsetzung mit dimerem Chloro-bis(cycloocten)rhodium einen ausgezeichneten Katalysator für die Hydrierung von konjugierten Olefinen unter Normalbedingungen abgibt. Von Interesse wäre die selektive Hydrierung der Dreifachbindungen der Polymeren zu Doppelbindungen oder die vollständige Hydrierung der konjugierten Hauptkette. Alle Versuche zur homogenen oder heterogenen Hydrierung verliefen jedoch bisher erfolglos; denn es konnten keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden und in den meisten Fällen trat Abbau der Polymeren ein<sup>31</sup>.

#### 4 Polymerisation von Vinyl- und Acrylverbindungen

Nach den bisher erläuterten Prinzipien der Festkörperpolymerisation ist es unmittelbar einleuchtend, daß Vinyl- und Acrylverbindungen nicht für solche Verfahren geeignet sind. Im Kristall können sich benachbarte Doppelbindungen nur auf den Packungsabstand von etwa 4 Å nahekomen<sup>36</sup>, wenn eine Kopf-Schwanz-Anordnung benachbarter Einheiten vorliegen soll, wie es für die Zwecke der Polymerisation benötigt wird. Die Polymerisation erfordert daher eine echte Diffusion der Monomeren und nicht nur eine Rotation, wie bei den oben besprochenen Fällen. Denn benachbarte Einheiten müssen von dem Van-der-Waals-Kontakt auf den Bin-

dungsabstand von etwa 1,5 Å gebracht werden. Dies muß nach einigen wenigen Reaktionsschritten notwendigerweise zum Zusammenbruch des Monomerkristalls führen.

Die häufig beschriebene Bildung von amorphen, sterisch uneinheitlichen Polymeren als Ergebnis von sogenannten Festkörperpolymerisationen<sup>37, 38</sup> ist also nicht darauf zurückzuführen, daß die Reaktion in einer «lokalen Schmelze» abläuft, weil die Reaktionswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann, sondern darauf, daß keine geometrische Übereinstimmung zwischen Monomer- und Polymergitter besteht. Im übrigen läßt sich leicht zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit organischer Substanzen ausreicht, um die entstehende Polymerisationswärme über einen Temperaturgradienten von etwa 10 °C abführen zu können, vorausgesetzt, es handelt sich um Kristalle mit einem Durchmesser von nicht mehr als einige Millimeter und die Polymerisation läßt sich zeitlich kontrollieren.

Es gibt zwei bedeutsame Ausnahmen von der Regel, daß topochemische Polymerisationen bei Vinyl- oder Acrylverbindungen nicht stattfinden. Die Polymerisation von Vinylstearat oder anderen langkettigen Vinyl- oder Acrylverbindungen<sup>39-41</sup>, die bevorzugt in monomolekularen Schichten oder daraus hergestellten Aufbauschichten durchgeführt wird, sowie die Polymerisation von Dienen in Form ihrer Kanaleinschlußverbindungen<sup>42-44</sup> sind Reaktionen, die unter Erhalt gewisser struktureller Ordnungen verlaufen. Auf beide Methoden, die sich zur Zeit in der Entwicklung befinden, kann in diesem Zusammenhang nur kurz hingewiesen werden. Die Polymerisation im quasikristallinen Zustand ist dann möglich, wenn die Acryl- oder Vinylverbindungen über Substituenten verfügen, die eine feste Packung aufrechterhalten, auch wenn sich die olefinischen Gruppen oder Segmente der Hauptkette in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand hoher Beweglichkeit befinden. Dieses Phänomen wird in anderem Zusammenhang auch als «Seitenketten-Kristallinität» bezeichnet<sup>45, 46</sup>. Typische Fälle sind die Polymerisation von *p*-Benzamidostyrol<sup>47</sup> oder von Vinylstearat, bei denen die Packung der Seitenketten während der Polymerisation weitgehend erhalten bleibt, während die Verknüpfung der Doppelbindungen unspezifisch verläuft, d. h. es entstehen ataktische Polymere.

Die Festkörperpolymerisation von langkettigen, ungesättigten Verbindungen hat in letzter Zeit besonderes Interesse erlangt, weil sie auch in monomolekularen Schichten oder den daraus herstellbaren Aufbau- oder Multischichten vorgenommen werden kann, die man nach der Langmuir-Technik erzeugt. Bei der Spreitung und anschließenden Kompression langkettiger Acryl- oder Vinylverbindungen auf der Wasseroberfläche entstehen monomolekulare Filme, in denen die Moleküle in ähnlicher Weise dicht gepackt sind wie in einem Kristall. In diesem Zusammenhang sind besonders die Arbeiten von Lando und Mitarbeitern<sup>40</sup> und von Ringsdorf und

seinen Mitarbeitern<sup>41</sup> zu nennen. Lando und Cemel haben beispielsweise mit der in Abb. 7 angedeuteten Technik bis zu 850 monomolekulare Schichten aufeinandergepackt und anschließend strahlenchemisch polymerisiert. Der Umsatz verläuft nach Angaben der Autoren quantitativ, und es entstehen hochkristalline Filme, die zum Teil ausgezeichnete Eigenschaften als Membranen bei der Revers-Osmose besitzen. Ringsdorf und Mitarbeiter haben u. a. erfolgreich das Polymerisationsverhalten der gespreiteten monomolekularen Filme von Methacrylsäureoctadecylester und von Octadecylacrylsäureamid auf der Wasseroberfläche untersucht. Ziel ist auch hier u. a. die Erzeugung von Membranen mit genau einstellbaren Eigenschaften. Schwierigkeiten bereitet bei diesen Polymerisationen die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs mit molekularen Schichten. Bei der von Ringsdorf verwendeten Technik entstehen stets auch Polyperoxide in Konkurrenz zur eigentlichen Polymerisation.

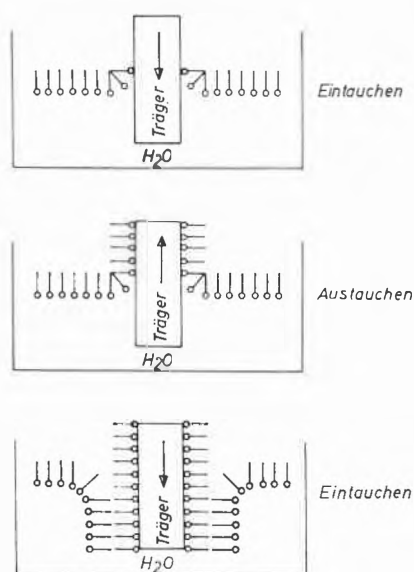
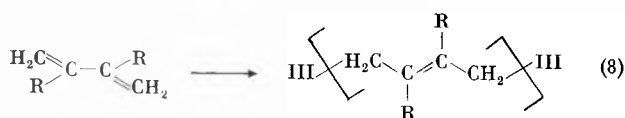


Abb. 7. Schema der Darstellung von Multischichten aus polymerisierbaren Verbindungen, die sich in Form monomolekularer Schichten spreiten lassen

Die zweite Ausnahme bildet die Möglichkeit zur Polymerisation einiger Olefine in sogenannten Kanaleinschlußverbindungen. In den Kanaleinschlußverbindungen bilden die Wirtsmoleküle, wie z. B. Harnstoff oder Thioharnstoff, ein wabenförmiges Wirtsgitter, in dessen Kanäle sich die geeigneten Monomeren einlagern können.

Basierend auf den grundlegenden Untersuchungen von W. Schlenk<sup>48</sup> haben Brown und White<sup>42</sup> bereits 1960 über das Polymerisationsverhalten von Olefinen in den Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs berichtet. Genaue kristallographische Untersuchungen zur Polymerisation von Butadien und 2,3-

disubstituierten Butadienen im Wirtsgitter des Perhydrotriphenylens oder des Harnstoffs wurden jedoch erst neuerdings vorgenommen. Zu nennen sind die Arbeiten von Colombo, Allegra und Farina<sup>44, 49</sup> sowie von Chatani und Tadokoro<sup>43</sup>. Die genaue kristallographische Analyse des Polymerisationsverlaufs ergibt, daß sich die 2,3-disubstituierten Butadiene in den Kanälen der Einschlußverbindungen in einer Art von Kopf-Schwanz-Anordnung dicht packen. Bei der Polymerisation, die unter der Einwirkung energiereicher Strahlung verläuft, findet die Polymerisation im Sinne von Gleichung 8 ausschließlich unter 1,4-Verknüpfung der Monomeren statt. Es entstehen die *trans*-1,4-Polybutadiene. Von entscheidender Wichtigkeit für die Einheitlichkeit der Reaktion ist, daß das Wirtsgitter bei der Polymerisation nicht zerstört wird. Jeder Kanal stellt sozusagen ein «eindimensionales Reagensglas» dar, das nach Ablauf der Polymerisation ein isoliertes, gestrecktes Makromolekül enthält. Vorsichtiges Weglösen des Wirtsgitters ergibt nach Chatani und Tadokoro<sup>43</sup> ein hochkristallines faserförmiges Präparat, das aus gestreckten Ketten aufgebaut ist.



R: Cl, CH<sub>3</sub>

Die Spezifität der Reaktion ist also auf die Isolierung der einzelnen Kanäle voneinander und auf die eingeschränkte Beweglichkeit der Monomeren in diesen Kanälen zurückzuführen. Die Monomeren besitzen dort nicht die Möglichkeit zu einer Rotation um die Längsachse, während einfache Translationsdiffusion leicht möglich ist. Daher spielt das oben dargelegte Prinzip, das eine geordnete Polymerisation von Vinylverbindungen im festen Zustand nicht erlaubt, hier keine Rolle.

#### Literatur

- 1 M. D. Cohen und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 1964 1996.
- 2 G. M. J. Schmidt, *The Photochemistry of the Solid State, in Reactivity of the Photoexcited Molecule*, Interscience Publ., London 1967, S. 227 f.
- 3 G. Wegner, A. Munoz-Escalona und E. W. Fischer, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 74 (1970) 909.
- 4 M. Hasegawa, Y. Suzuki, H. Nakanishi und F. Nakanishi, *Progress in Polymer Science (Japan)* 5 (1973) 143.
- 5 H. Nakanishi, F. Nakanishi, Y. Suzuki und M. Hasegawa, *J. Polymer Sci. A-1* 11 (1973) 2501.
- 6 H. Nakanishi, M. Hasegawa und Y. Sasada, *J. Polymer Sci. A-2* 10 (1972) 1537.
- 7 M. Hasegawa und Mitarbeiter, *J. Polymer Sci. A-1* 7 (1969) 743, 753, 2319.
- 8 M. Hasegawa, H. Nakanishi, T. Yurugi und K. Ishida, *J. Polymer Sci. B*, 12 (1974) 57.
- 9 Y. Suzuki, M. Hasegawa und N. Nishikawa, *J. Polymer Sci. B* 11 (1973) 173.
- 10 M. Hasegawa und Y. Suzuki, *J. Polymer Sci. B* 5 (1967) 813.
- 11 G. Drefahl, G. Plötner und G. Buchner, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1824.

- 12 M. Hasegawa, Y. Suzuki und T. Tamaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43 (1970) 3020.
- 13 A. Elgavi, B. S. Green und G. M. J. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2058.
- 14 G. Wegner, *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 824.
- 15 G. Wegner, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 35.
- 16 J. Kiji, J. Kaiser, R. C. Schulz und G. Wegner, *Polymer* (London) 14 (1973) 433.
- 17 E. Hädicke, E. C. Mez, C. H. Krauch, G. Wegner und J. Kaiser, *Angew. Chem.* 83 (1971) 253.
- 18 D. Kobelt und H. Paulus, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 232.
- 19 A. J. Melveger und R. H. Baughman, *J. Polymer Sci. A-2* 11 (1973) 603.
- 20 T. Amano, E. W. Fischer und G. Hinrichsen, *J. Macromolecular Sci.-Phys. B* 3 (1969) 209.
- 21 A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer und G. Wegner, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Akademiai Kiado, Vol. 4, S. 103.
- 22 J. Kaiser, G. Wegner und E. W. Fischer, *Israel J. Chem.* 10 (1972) 157.
- 23 G. Arndt und G. Wegner, unveröffentlicht.
- 24 W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 55.
- 25 A. S. Hay, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3320.
- 26 G. Wegner, *J. Polymer Sci. B* 9 (1971) 133.
- 27 J. B. Armitage und Mitarbeitern, *J. Chem. Soc.* 1952, 2010.
- 28 H.-J. Graf, Diplomarbeit, Mainz 1974.
- 29 R. H. Baughman, *J. Polymer Sci.*, im Druck.
- 30 T. F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes*, Reinhold Book Corp., New York 1969.
- 31 K. Takeda und G. Wegner, *Makromol. Chem.* 160 (1972) 349.
- 32 W. Schermann und G. Wegner, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 667.
- 33 G. Wegner und W. Schermann, *Kolloid Z. Z. Polymere* (1974), im Druck.
- 34 J. Kiji, S. Kadoi und J. Furukawa, Privatmitteilung.
- 35 H. Wacker, Diplomarbeit, Darmstadt 1974.
- 36 A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- 37 A. Chapiro, *Israel J. Chem.* 10 (1972) 129.
- 38 C. H. Bamford und G. C. Eastmond, *Quart. Rev.* 23 (1969) 271.
- 39 N. Morosoff, H. Morawetz und B. Post, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3035.
- 40 A. Cemel, T. Fort und J. B. Lando, *J. Polymer Sci. A-1* 10 (1972) 2061.
- 41 R. Ackermann, D. Naegele und H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 699.
- 42 J. F. Brown und D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 5671, 5678.
- 43 Y. Chatani und H. Tadokoro, *J. Macromolecular Sci.-Phys. B* 8 (1973) 203.
- 44 A. Colombo und G. Allegra, *Macromolecules* 4 (1971) 579.
- 45 D. A. Lutz und L. P. Witnauer, *J. Polymer Sci. B* 2 (1964) 31.
- 46 E. F. Jordan, *J. Polymer Sci. A-1* 10 (1972) 3347.
- 47 S. Z. Jakabhazy, H. Morawetz und N. Morosoff, *J. Polymer Sci. C* 4 (1964) 805.
- 48 W. Schlenk, *Liebigs Ann. Chem.* 573 (1951) 142.
- 49 M. Farina, G. Natta, G. Allegra und M. Löffelholz, *J. Polymer Sci. C* 16 (1967) 2517.

## Herstellung von Polyestern durch ringöffnende, ionische Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden und Ringäthern\*

Von K.-H. Reichert\*\*

Neben der klassischen Polykondensationsreaktion kann für die Herstellung von Polyestern auch die ionisch initiierte, ringöffnende Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Ringäthern herangezogen werden. Vorteil der Copolymerisationsreaktion ist u. a. die Erzielung höherer Molekulargewichte (bis  $\bar{M}_n$  etwa 100 000) gegenüber der Polykondensation. Durch anionische Copolymerisation lassen sich z. B. mit Carboxylaten als Initiatoren Polyester aus drei- und viergliedrigen Ringäthern mit zyklischen Anhydriden gewinnen, während mit kationischen Initiatoren, z. B. mit  $\text{PF}_5$  oder mit

Triäthylxoniumfluoborat, Ringäther mit beliebiger Ringgröße mit Dicarbonsäureanhydriden copolymerisiert werden können. Bei der anionischen Copolymerisation wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein alternierender Einbau der Monomeren nachgewiesen, während durch kationische Copolymerisation auch oberhalb der Ceiling-Temperatur der Ringäther Polyester mit Äthergruppen in der Kette entstehen. Durch Abbauprobe und aus spektroskopischen Untersuchungen wurde das Äther/Ester-Verhältnis dieser Produkte, das ein Maß für die relative Reaktivität der Monomeren darstellt, ermittelt und mit spektroskopischen Strukturdaten der Monomeren verglichen. Ferner wurden Untersuchungen über Verlauf und Mechanismus der ringöffnenden Copolymerisation durchgeführt. Bei der kationischen Reaktion konnten lebende Polymere erhalten werden.

\* Autoreferat. Der volle Text des Vortrages wird in einer späteren Nummer der *Chimia* erscheinen.

\*\* Dr. Karl-Heinz Reichert  
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke  
Wiederholdstraße 10/1  
D-7 Stuttgart N

## II Biosynthese

### Une étape de l'évolution chimique : la formation de polypeptides et de polynucléotides dans des conditions prébiotiques \*

Par C. Sadron\*\*, A. Brack et G. Spach

Centre de Biophysique Moléculaire du CNRS, 45 045 Orléans Cedex, France



C. Sadron



A. Brack

#### Summary

Owing to a suitable enzymatic equipment the living cell synthesizes macromolecular chains (proteins, nucleic acids, polysaccharides) which can be considered as condensation products of the corresponding difunctional monomers (amino acids, nucleotides, sugars).

If one looks at the different steps of the chemical evolution which has led to living cells, one has logically to look to the possibilities of building these chains without the enzymatic material and in aqueous solution.

We will only consider here the synthesis of polypeptides and polynucleotides and examine the results obtained in the following way:

1. polycondensation of monomers (amino acids or nucleotides) dispersed in an homogeneous aqueous solution in presence of a dehydrating agent (carbodiimide, dicyanamide, etc.). Some simple polycondensation in organic mechanism will be evoked,
2. the same reaction with additional presence of a preformed long chain;
3. in the presence of a macroscopic heterogeneity either organic (coacervates, proteinoids, ...) or mineral (clays).

In conclusion, special attention is devoted to the possibility of nucleotides polycondensation catalyzed by synthetic polypeptides.

\* En cours de rédaction les auteurs ont eu connaissance d'un article de M. Calvin (*Angew. Chem. Intern. Ed.* 13 [1974] 121) traitant du même sujet mais dans un cadre plus général. Le présent exposé, pensent-ils, conserve cependant son originalité et du moins l'espèrent-ils - son utilité dans le cadre de ce symposium.

\*\* Professeur Charles Sadron  
Centre de Biophysique Moléculaire  
Avenue de la Recherche Scientifique  
F-45045 Orléans-Cédex

#### 1. Introduction

Le métabolisme de la cellule vivante met en jeu trois types de chaînes macromoléculaires: les polysaccharides, les polynucléotides et les polypeptides. A cause de l'importance fonctionnelle des deux derniers de ces biopolymères c'est à eux seulement que nous nous intéresserons ici.

On sait:

- que la formation de ces chaînes se fait dans la cellule par condensation des monomères correspondants, acides aminés ou nucléotides selon le cas, l'énergie mise en jeu, quand la réaction est endergonique, étant fournie par la rupture de liaisons phosphoriques riches en énergie;
- que la polymérisation se fait nécessairement par l'intervention d'une enzyme dont l'activité est intégrée, selon divers mécanismes de régulation, au déroulement du programme cellulaire;
- et enfin que l'ordre selon lequel les divers monomères s'enchaînent dans le polymère est rigoureusement commandé par l'action d'une matrice porteuse de l'information requise.

Dans le cas de la synthèse des acides désoxyribo- ou ribonucléiques (réplication ou transcription) les monomères sont directement associés à la matrice nucléique

et cela dans un ordre correspondant à la séquence présentée par celle-ci. Dans le cas de la synthèse des protéines, les acides aminés sont liés chacun à un acide nucléique de transfert et c'est par l'intermédiaire de celui-ci que la matrice – constituée par le RNA messager porté par les ribosomes – impose leur ordre de succession.

En résumé l'on voit donc que, dans la cellule, les polymérisations nucléiques ou peptidiques mettent en jeu, avec les conditions énergétiques nécessaires :

- des monomères
- des catalyseurs enzymatiques déclenchant les polymérisations et, éventuellement, capables d'en assurer la régularisation
- une matrice imposant l'ordre de succession des monomères dans la chaîne

Un fait d'une importance considérable, tant pratique que théorique, est que ces diverses réactions peuvent se dérouler dans le tube à essai où les constituants – loin de leurs structures organisées au sein du milieu cellulaire – sont dispersés dans une banale solution de force ionique et de pH convenables.

En dépit de sa simplicité apparente cette polycondensation *in vitro* des acides aminés et des nucléotides met en jeu des mécanismes physicochimiques très complexes qui sont encore loin d'être élucidés. Tout particulièrement on connaît encore mal le comportement des catalyseurs enzymatiques, édifices macromoléculaires dont la séquence et la conformation tridimensionnelle restent encore dans la presque totalité des cas à élucider et dont, *a fortiori*, l'on ne peut encore effectuer la synthèse.

Une donnée cependant vient encourager le physicochimiste: en effet, il peut préciser raisonnablement que les constituants des systèmes vivants et les systèmes vivants eux-mêmes sont apparus dans des conditions relativement simples et conformément aux lois de la physique et de la chimie, au début de l'existence de notre Planète.

On estime en effet que la Terre qui s'est formée presque en même temps que tout le système solaire a pris naissance voilà 4 milliards et demi à cinq milliards d'années. Les divers atomes élémentaires, nés de la condensation du nuage d'hydrogène primordial ont engendré une atmosphère contenant avec de l'hydrogène en excès, les premières molécules simples telles que l'ammoniac, le méthane et surtout l'eau. Comme les premières traces d'organismes vivants datent de près de 3 milliards  $\frac{1}{2}$  d'années, on pense que les premiers biopolymères qui se sont organisés progressivement pour leur donner naissance se sont sans doute formés au cours d'une période qui a duré quelques centaines de millions d'années, et peut-être moins.

On sait que, depuis quelque vingt ans, s'est développée l'étude de «l'évolution chimique», qui consiste à rechercher – par des considérations théoriques et expérimentales – comment sont apparues progressivement, dans

les conditions du milieu naturel, et au cours de cette période initiale, les réactions chimiques qui ont conduit à l'apparition, à partir des simples molécules primordiales, des systèmes chimiques de plus en plus compliqués qui ont abouti finalement aux premiers systèmes vivants.

Rappelons brièvement que cette chimie prébiotique est habituellement divisée, peut-être artificiellement, en deux étapes se succédant logiquement et au cours desquelles :

1. on a montré expérimentalement – par de très nombreux travaux qui ont foisonné depuis Miller<sup>1</sup> – que, dans les conditions dites «naturelles», c'est-à-dire supposées exister sur la Terre primitive, et reproduites schématiquement au laboratoire, les molécules simples fondamentales donnaient – avec l'apport d'énergie d'origines diverses (rayonnement u.v., effluve électrique, bombardement électronique etc...) – des quantités de molécules variées dont, fait essentiel, certaines ne sont autres que les monomères entrant en jeu dans la formation des polymères biologiques.
2. on a étudié comment – toujours dans les conditions supposées naturelles – les polycondensations ont pu se réaliser.

C'est de cette seconde étape dont nous nous occuperons ici. Nous ne devons pas oublier qu'elle constitue le préliminaire indispensable à l'étude des associations entre biopolymères précédant elle-même celle des systèmes biologiques élémentaires.

Avec elle on quitte donc progressivement le domaine de l'évolution chimique pour pénétrer dans celui de l'évolution biologique, c'est-à-dire au cœur de la biologie proprement dite.

## 2. Exemples de polycondensations prébiotiques

A partir de ce que nous venons d'exposer nous considérons les problèmes relatifs à la polycondensation respective des acides aminés et des nucléotides dans des conditions générales que l'on admettra compatibles avec les conditions «naturelles» du milieu. Nous avons déjà dit combien peut être imprécis ou même arbitraire le choix de ces conditions.

Cependant, le plus souvent, il est admis que celles-ci sont les suivantes :

1. Le milieu réactionnel est aqueux, soit qu'il constitue une véritable solution, soit que celle-ci ait fourni par évaporation des masses de matériaux à l'état solide.
2. La température est «modérée», inférieure à 100°C et les pH extrêmes sont peu probables.
3. Le milieu contient – outre les monomères – diverses substances actives dont l'existence est supposée plausible dans les conditions «naturelles» ci-dessus énumérées.



Cela dit, remarquons que nous avons d'entrée de jeu admis que les monomères se trouvaient tout formés au sein du milieu réactionnel et cela préalablement aux opérations de polycondensation. Bien qu'il soit apparemment conforme à la logique ce point de vue a pu être contesté<sup>2,3</sup>. On a signalé, en effet, que quand HCN est mélangé à l'ammoniac et exposé à la décharge électrique, des polypeptides sont obtenus directement. Ce n'est qu'ensuite que ceux-ci, par hydrolyse, donnent des acides aminés. Sur le diagramme de la figure 1 nous considérerons néanmoins le trajet ABC comme généralement valable.

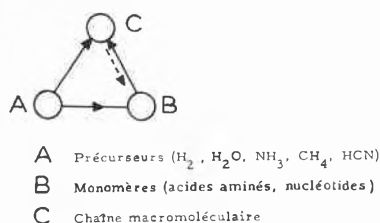


Figure 1. Etapes de la synthèse prébiotique des biopolymères

Insistons enfin sur le fait que l'exclusion des milieux organiques comme milieux réactionnels, et cela au profit de l'eau, comporte – tout en étant intuitivement vraisemblable – une certaine part d'arbitraire surtout quand se trouvent exclues, par exemple, des réactions aussi simples et aussi directes que celles qui ont été étudiées par G. Spach et A. Brack<sup>4</sup> à Orléans.

Mais toutes ces considérations générales étant faites, nous allons donner quelques exemples caractéristiques qui, tout en satisfaisant les conditions de vraisemblance invoquées, s'inspireront, au moins dans la mesure du possible, de certains caractères des polycondensations enzymatiques modernes, en particulier, en essayant de discerner dans quelle mesure des hauts polymères peuvent être obtenus d'une part, et d'autre part s'il est possible d'obtenir la formation spontanée de séquences préférentielles et cela en présence ou non de matrices apportant une information extérieure.

Nous ne pouvons évidemment rendre compte ici des dizaines de travaux qui, depuis quelques années, sont l'objet de l'activité de nombreux laboratoires. On trouvera, en annexe, un recueil d'informations collectées par A. Brack.

Nous résumerons seulement quatre exemples de complexité croissante appartenant aux quatre catégories de conditions suivantes.

- A. Exemple de polycondensation homogène en solution aqueuse
  - I. sans apport d'information de l'extérieur
  - II. avec apport d'information
- B. Exemple de polycondensation sur matrice minérale

- C. Exemple de polycondensation sur matrice organique informative
- D. Cas général: matrice et catalyseur organique

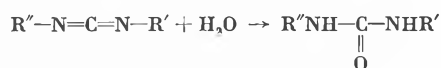
#### A. Polycondensation homogène en solution aqueuse

- I. L'emploi d'agents de condensation sans apport d'information

a) *Mécanismes de réaction.* Les monomères se trouvant en solution aqueuse, donc à température modérée, il paraît évident que la condensation des acides aminés ou des nucléotides – qui se fait avec libération d'eau – ne peut s'effectuer avec un rendement appréciable, sauf à des pH extrêmes où le polycondensat peut précipiter. Nous envisagerons plus loin le cas où l'eau formée peut être éliminée par évaporation à température élevée.

On peut cependant surmonter la difficulté en utilisant des agents de condensation susceptibles d'accepter les molécules d'eau produites par la réaction. Ces agents, bien entendu, doivent être conformes à nos conventions, c'est-à-dire susceptibles d'être produits «naturellement».

On a, dans ce domaine, employé extensivement certains dérivés de l'acide cyanhydrique tels que les divers cyanamides et plus particulièrement les carbodiimides solubles  $R-N=C=N-R'$ . Ces dérivés peuvent en effet, et dans des circonstances convenables, fixer l'eau libérée par la condensation en donnant un composé stable qui est une urée substituée



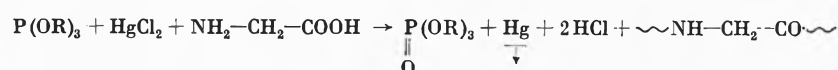
Cette opération s'effectue selon une série de réactions qui présente deux voies différentes. L'une (Figure 3) est la polycondensation en présence de carbodiimide soluble des acides aminés à partir d'un initiateur qui est un N-acyl acide aminé. La réaction conduit à une chaîne polypeptidique croissant par son extrémité carboxyle. On a ainsi obtenu<sup>5</sup> des masses moléculaires de 2500. L'autre (Figure 4) passe par une étape supplémentaire, la formation d'un anhydride mixte. Les molécules de ce composé réagissent successivement les unes sur les autres pour donner une chaîne polypeptidique pouvant croître par ses deux extrémités et libérer un acide.

La Figure 5 donne le cas explicite de l'adénylate d'alanyl<sup>6</sup>. La réaction de condensation produit une chaîne polypeptidique selon le schéma réactionnel (I).

En principe l'anhydride mixte devrait pouvoir donner naissance à des chaînes polynucléotidiques selon le schéma réactionnel (II). Malheureusement il n'en est rien<sup>6</sup>, du moins dans les conditions de milieu utilisées; nous y reviendrons plus loin.

b) *La question de l'ordre séquentiel.* Pour des raisons d'intérêt biologique, il est intéressant de savoir si, parmi

## 1) Polycondensation par oxydo-réduction (milieu: pyridine)



## 2) Polycondensation en présence d'ions cuivriques (milieu: éthanol, chloroforme...)



Figure 2. Systèmes simples de polycondensation conduisant à la polyglycine en milieu organique

## Acide aminé N-protégé + carbodiimide en solution aqueuse: addition

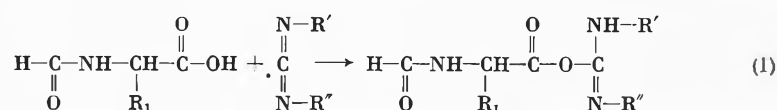
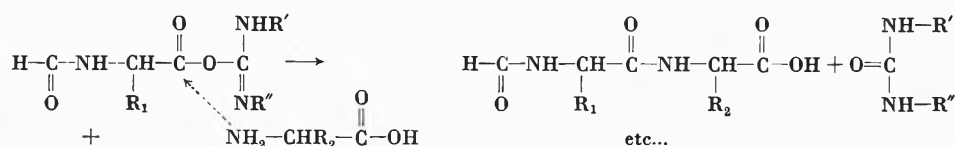
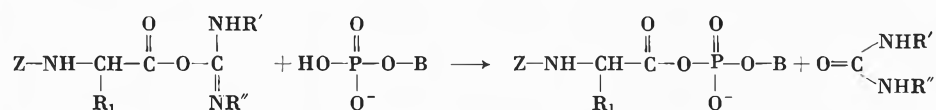
Le produit d'addition (I) peut être attaqué par la fonction amine d'une 2<sup>e</sup> molécule

Figure 3. Formation directe de polypeptide à l'aide de carbodiimide

Le produit d'addition (I) de la figure 3 peut donner un autre type de composé actif



Après coupure de Z:

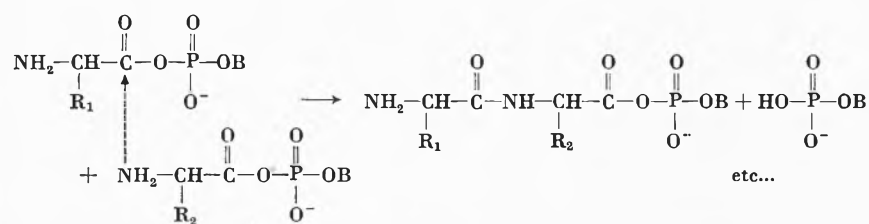


Figure 4. Formation de polypeptides par l'intermédiaire d'un anhydride mixte (Z est un groupe protecteur et B un nucléotide par exemple)

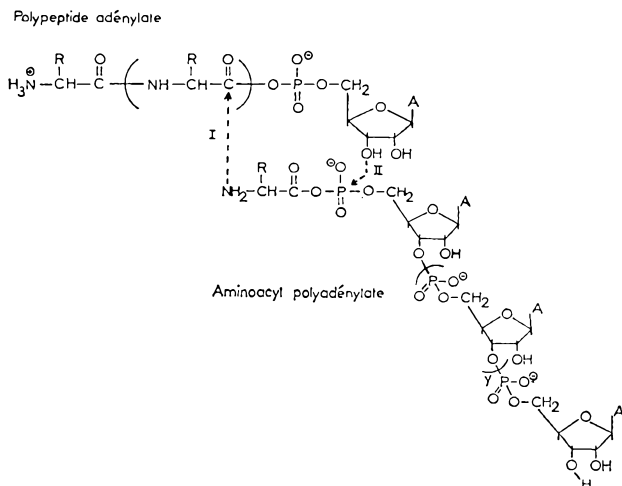


Figure 5. Polycondensation d'acide aminé adénylate (A = Adénine)

toutes les chaînes polypeptidiques que l'on peut constituer avec un nombre donné d'acides aminés différents, certaines séquences ne peuvent pas se présenter avec un maximum de probabilités et cela, bien sûr, dans le cas qui nous occupe ici où il n'y a pas de matrice informative. On a tenté de résoudre ce problème<sup>5</sup> en utilisant des voies de réaction signalées ci-dessus. Et cela selon deux méthodes :

1. On traite un N-acyl amino acide déterminé et un mélange équimoléculaire de divers acides aminés par une carbodiimide soluble dans l'eau. Si le rapport des concentrations N-acyl-aa/aa est supérieur à 10 on obtient seulement des dipeptides. On détermine alors la concentration des divers dipeptides obtenus ce qui permet de comparer l'affinité des acides aminés vis-à-vis d'un acide aminé particulier.
2. L'autre méthode consiste à utiliser des rapports de concentration inférieurs à 10 ce qui conduit à la formation de chaînes polypeptidiques plus longues, dont on cherche à déterminer la composition et, autant que l'on peut, les séquences. On trouve alors – ainsi que le résumait les auteurs<sup>5</sup> – que la composition en acides aminés des fractions de haut poids moléculaire dépend de la nature de l'acyl acide aminé initiateur, de la nature des acides aminés du mélange du rapport entre les concentrations des divers acides aminés du mélange, et l'on conclut à une sélectivité des interactions entre acides aminés. Il se trouve donc que la nature du (n + 1)<sup>e</sup> acide aminé incorporé dépend de la nature du n<sup>e</sup> motif de la chaîne, et, de proche en proche, de la nature du N-acyl acide aminé initiateur.

Ces considérations sont certes très intéressantes et méritent d'être développées. Mais cela pose la question d'analyse séquentielle d'un mélange d'oligopeptides, ce qui est une opération particulièrement difficile.

Remarquons que par d'autres méthodes, Steinman<sup>7, 8, 9</sup> arrive à des conclusions analogues sur la spécificité des interactions séquentielles, l'encombrement des groupes latéraux semblant jouer un rôle primordial.

Il reste cependant encore un doute pour savoir comment les informations portées par les acides aminés déterminent la structure primaire des protéines. Il serait par exemple intéressant de voir dans quelle mesure une conformation ordonnée particulière peut jouer un rôle dans la sélection des acides aminés au cours de la polycondensation. Un segment en hélice  $\alpha$  acceptera-t-il plus facilement un acide aminé à tendance hélicoïdale ?

## II. Apport extérieur d'information

Dans les polycondensations biologiques, nous avons vu que en général les opérations ne se développaient pas sans qu'il existe dans la solution une chaîne préformée jouant le rôle de matrice, c'est-à-dire facilitant la formation du polymère d'une part et d'autre part déterminant l'ordre séquentiel des motifs qui se succèdent dans la chaîne.

L'exemple le plus clair est – dans la cellule vivante – celui de la replication ou encore de la transcription où la nouvelle chaîne formée est complémentaire de la chaîne jouant le rôle de matrice.

Il est donc intéressant de voir comment, dans la solution aqueuse prébiotique contenant comme ci-dessus les monomères et les agents de condensation, la présence d'une chaîne préformée peut influencer le processus de polycondensation soit éventuellement en augmentant les degrés de polymérisation obtenus, soit surtout en imposant une séquence privilégiée.

Nous avons, dans l'Annexe, donné une liste assez importante de références relatives aux très nombreux travaux qui ont été effectués dans ce domaine et nous ne donnerons ici que quelques commentaires.

a) *Influence d'une chaîne nucléotidique préformée sur la polycondensation des nucléotides.* C'est, comme nous venons de le dire, le cas correspondant à la replication ou à la transcription dans le cas des systèmes biologiques.

On peut imaginer un schéma très simple : les nucléotides monomères libres dans la solution viennent se fixer sur la chaîne polynucléotidique préformée en obéissant aux règles d'appariement (A-T, G-C) ou (A-U, G-C) puis ils sont enchaînés les uns aux autres par l'effet de l'agent de condensation (par exemple une carbodiimide).

Il est indéniable que quelques expériences ont donné des résultats que l'on peut considérer comme positifs. Par exemple Naylor et col.<sup>10</sup> ont obtenu de cette manière un acide polythymidilique T<sub>12</sub> en condensant 2 hexamères T<sub>6</sub> en présence de poly A préformé et de carbodiimide. La réaction se fait 10 fois plus vite que lorsque le poly A est absent.

D'autres cas positifs ont été obtenus par Sulston et col. qui ont pu observer la condensation en 3'-5' de pG en présence de polyC<sup>11</sup> ou de pA en présence de polyU<sup>12</sup>, le tout dans des solutions contenant de la carbodiimide. Mais, malgré ces résultats positifs, et d'ailleurs médiocres, les expériences (voir Annexe) n'ont pas apporté de conclusions enthousiasmantes. Très souvent les très petites chaînes oblongnucléotidiques obtenues (dimères, trimères) contiennent des liaisons phosphodiesteres de différents types (par exemple 2'-5') et non pas les liaisons 3'-5' qui sont celles observées dans les polymérisations biologiques.

b) *Influence d'une chaîne nucléotidique sur la condensation des aminoacides.* Bien que, dans la formation *in situ* des protéines l'ordre selon lequel les acides aminés sont disposés dans la chaîne n'est pas obtenu par un effet direct de la séquence nucléotidique mais bien par l'intermédiaire de complexes acide aminé - tRNA se fixant spécifiquement par des triplets nucléotidiques (anticodons) sur les triplets complémentaires (codons) portés par le RNA messager lié au ribosome, certains auteurs se sont demandés si, dans les systèmes primitifs, les acides aminés ne pouvaient se trouver directement fixés sur le DNA en observant une loi de correspondance acide aminé-triplet nucléotidique qui ne serait autre qu'une esquisse du code génétique. Comme on pouvait peut-être s'y attendre, les résultats obtenus sont négatifs on en tout cas peu concluants. Par exemple Steinman et col.<sup>7</sup> n'obtiennent aucun effet de la présence d'une chaîne de poly U sur la condensation de la phénylalanine bien que UUU code pour Phe.

### III. Conclusion

D'après ce que nous venons de dire il apparaît qu'en solution *homogène* et en présence d'agents de condensation ci-dessus mentionnés

1. il est possible d'observer des polycondensations d'acides aminés fournissant des chaînes de masse moléculaire élevée 2500<sup>5</sup> même 100000<sup>13</sup>;
2. que l'enchaînement des motifs, même en l'absence de chaîne préformée, ne se fait pas au hasard: il existe certainement des séquences préférentielles tant par leur composition que par leur ordre.
3. que l'introduction dans la solution d'une chaîne préformée de nature polynucléotidique n'a pas de valeur informative nette.
4. que la polycondensation de nucléotides ne conduit qu'à des oligomères très courts et l'ordre des liaisons phosphodiesteres correspondantes n'est pas constant. Cependant la présence d'une chaîne polynucléotidique préformée facilite la condensation des nucléotides de nature complémentaire sans toutefois améliorer sensiblement la longueur des oligonucléotides et la qualité de l'enchaînement des monomères.

### B. Polycondensation hétérogène: présence d'une matrice minérale

Nous consacrerons ce paragraphe aux études qui ont été menées par notre infortuné collègue A. Katchalsky<sup>6</sup> avec ses collaborateurs, puis après sa disparition, par sa collaboratrice M. Paecht-Horowitz<sup>14</sup>.

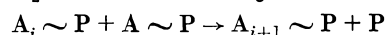
Les recherches relatives à l'existence possible d'effets d'adsorption sur la surface de certains solides (comme par exemple les argiles) sur la formation prébiotique des polymères biologiques, ont semble-t-il été envisagées à partir des conditions générales qui étaient celles de la surface terrestre au début de l'évolution chimique<sup>15</sup>. Après un grand nombre d'expériences négatives ou peu concluantes où tout une série de particules solides de différentes espèces étaient introduites dans des solutions d'acides aminés, Katchalsky et ses collaborateurs<sup>6</sup> obtinrent des résultats particulièrement intéressants en utilisant des matrices constituées par des suspensions d'argiles à haute capacité de gonflement dans l'eau, telles que sont par exemple les Montmorillonites ou les Illites.

La matière première non minérale était constituée par l'acide aminé adénylate déjà décrit (Figure 5) que nous représenterons par le schéma A ~ P, A représentant l'acide aminé, P le phosphoester et ~ la liaison active entre ces deux résidus.

Quand l'adénylate est dissous dans l'eau, dans les conditions normales de pH l'hydrolyse de A ~ P est intense et la solution ne contient finalement qu'une grande quantité d'acides aminés et seulement quelques molécules de petits oligopeptides<sup>16</sup>.

Par contre les choses sont différentes quand l'hydrolyse peut être empêchée ce qui semble être le cas quand l'adénylate est fortement adsorbé sur les feuillets de montmorillonite (pH neutre ou environ) qui sont eux-mêmes susceptibles d'adsorber l'eau alors que ni l'acide aminé ni l'acide adénylique ne sont adsorbés.

Katchalsky suppose alors que, dans ces conditions, on a, comme nous l'avons vu plus haut (Figure 5), la série suivante de réactions:



De fait, en présence d'argile et à pH 8,5, une forte polycondensation est observée, qui donne des peptides de haut degré de polymérisation et qui restent actifs à une extrémité de la chaîne. En dehors de l'intérêt de ce résultat qui montre clairement l'effet d'une matrice minérale sur la polycondensation d'acides aminés, l'expérience montre un résultat a priori déroutant et inattendu. Au lieu d'obtenir des polypeptides de masses distribuées statistiquement, on observe une répartition discrète des poids moléculaires bien que les plaquettes de montmorillonite soient de dimensions pratiquement

homogènes (de l'ordre de 5  $\mu$ ). Par exemple, dans l'une des expériences, les degrés de polymérisation obtenus étaient 9, 16, 27, 32, 42, 56 compatibles, dans les limites des erreurs expérimentales, à la série des 6 premiers multiples de 9.

Puisque des résultats analogues ont été obtenus en changeant la dimension des plaquettes, et même avec un autre type d'argile (illite) l'influence d'un paramètre périodique dans la structure de l'argile semble devoir être écartée. Les auteurs proposent alors une explication intéressante: l'existence d'une structure dissipative dont l'origine est le couplage entre les flux de diffusion et les vitesses de réaction. Pendant la polycondensation l'acide adénylique se forme, le pH décroît localement et la réaction s'arrête. Quand l'acide adénylique a diffusé, la polycondensation recommence, le pH diminue et ainsi de suite.

D'autre part une autre éventualité peut se produire: la polycondensation de l'acide adénylique en polynucléotide (Figure 5). Malheureusement l'expérience n'a pas permis de mettre en évidence une réaction produisant simultanément les polypeptides et les polynucléotides. Enfin, plus récemment<sup>17</sup> on a pu montrer que l'on pouvait, dans la même expérience, se passer de la préparation préalable de l'acide adénylate et obtenir directement la polycondensation des acides aminés en utilisant l'ATP comme matière première. En effet, les zéolites qui sont des aluminosilicates minéraux peuvent catalyser à pH neutre, par leurs groupes  $\geq \text{Si OH}$ , la réaction des acides aminés et de l'ATP pour donner l'anhydride mixte qui, mis alors en présence de montmorillonite, polycondense en donnant des polypeptides. Ces expériences sont, évidemment, d'un intérêt remarquable. M. Paecht-Horowitz les poursuit en ce moment en employant – au lieu d'un seul acide amino – un mélange de divers acides aminés de façon à rechercher si certaines séquences polypeptidiques ne sont pas favorisées<sup>18</sup>.

Il serait à souhaiter que dans d'autres laboratoires on cherche à reproduire ces résultats de façon à ce que, en les confirmant, on puisse les varier et les exploiter comme ils le méritent. Une tentative a été faite par A. Brack à Orléans (résultats non publiés) pour reproduire la polymérisation de l'adénylate d'alanine en présence de montmorillonite. Les résultats obtenus ont été négatifs, car l'introduction de l'argile n'a pas permis d'améliorer les résultats obtenus en son absence.

### C. Polycondensation hétérogène: emploi d'une matrice organique informative

Nous avons fait remarquer, dans le paragraphe précédent, que lorsqu'une chaîne polynucléotidique était introduite dans le milieu aqueux au sein duquel la polycondensation polypeptidique pouvait se produire, aucun effet catalytique sélectif important n'était observé qui puisse suggérer l'existence d'un code.

Il convient maintenant de rapporter une série d'expériences<sup>19</sup> qui, dans l'opinion des auteurs, montre qu'une telle sélectivité existe, mais à condition que les chaînes polynucléotidiques – au lieu d'être dispersées dans la solution – soient incluses au sein d'une matrice convenable.

Cette matrice est une suspension de microsphères (diamètre de l'ordre du micron) dans un milieu aqueux tamponné à pH neutre. Les microsphères elles-mêmes, appelées protéinoïdes, sont formées par un agrégat complexe d'un mélange de polycondensats polypeptidiques.

Ces protéinoïdes sont – au moins schématiquement – préparés en fondant à près de 200°C une poudre contenant principalement de la Lysine (50%), de l'acide Glutamique (4%), de l'acide aspartique (4%) et un mélange équimoléculaire de divers acides aminés (42%). Dans ces conditions le mélange ne se carbonise pas et, l'eau s'évaporant, une polycondensation complexe se produit.

Après la fusion le matériau ainsi obtenu est plongé dans l'eau et, dans les conditions d'expérimentation convenable, on obtient une suspension de microsphères riches en lysine formées par des condensats d'acides aminés.

Cela fait, on introduit dans la suspension de protéinoïdes une solution d'un polyribonucléotide donné (2 mg/ml) préparé par ailleurs par voie enzymatique. On obtient ainsi une suspension de «nucléoprotéinoïdes» contenant une proportion donnée de polynucléotide.

Quatre types de «nucléoprotéinoïdes» ont été préparés de cette manière et contenant respectivement polyG, polyA, polyU et polyC. On prépare maintenant des solutions d'adénylates radioactifs des acides aminés suivants: Gly, Lys, Pro, Phe. Une fraction aliquote de chacun de ces adénylates est ajoutée, chacune respectivement, à une suspension fraîchement préparée de particules d'un protéinoïde donné. Après cinq minutes à la température ambiante la suspension est centrifugée et le précipité lavé et on observe qu'il contient une certaine quantité d'adénylate mesurée par radioactivité.

La présence de radioactivité dans le précipité montre que l'adénylate a été adsorbé dans les particules de protéinoïdes et l'on admet qu'il est incorporé sous forme de polycondensat à l'intérieur de la matrice.

Enfin on compare les quantités d'adénylate incorporé pour les différents couples: nature de l'acide amino (les 4 espèces ci-dessus mentionnées) nature du polynucléotide (les 4 espèces mentionnées) de manière à déceler l'existence possible d'un effet sélectif.

Bien que les résultats soient irréguliers et difficilement reproductibles, les auteurs pensent que si des conditions convenables sont observées (spécialement en ce qui concerne les concentrations des solutions employées) un effet sélectif peut apparaître.

Par exemple il semble qu'une série particulière d'expériences ait montré que l'adsorption de l'adénylate de Glycine est la plus importante dans le nucléoprotéinoïde contenant le poly G; l'adénylate de Lysine dans le poly A; l'adénylate de Proline dans le poly C et l'adénylate de Phenylalanine dans le poly U, ce qui est – constant les auteurs – en parfait accord avec le code génétique.

De telles observations, est-il utile de le souligner, sont spectaculairement remarquables. Cependant la complexité des expériences ainsi que la difficulté de les reproduire exactement, de même que le fait que leurs résultats montrent qu'une chaîne de polynucléotide doit être incorporée dans un protéinoïde, de structure jusqu'ici peu connue, pour provoquer un effet directionnel ne peut que conduire à demander que ces expériences soient systématiquement reprises avant de conclure définitivement.

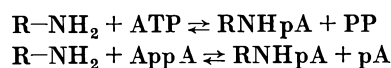
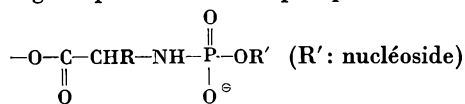
Il semble en particulier que beaucoup de travail soit nécessaire avant de pouvoir affirmer, comme le font audacieusement les auteurs que «les microsystemes étudiés peuvent être regardés comme les précurseurs des ribosomes».

#### D. Possibilité de catalyse organique

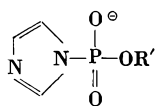
Nous voudrions ici examiner un récent travail<sup>20</sup> qui aboutit à la possibilité – en partant de réactions à l'état solide dans des conditions prébiotiques plausibles – de provoquer l'activation des acides aminés et des nucléotides et ainsi d'aboutir à la polycondensation de ces monomères. Ces opérations se font grâce à l'action de catalyseurs organiques, tels l'urée ou l'imidazole (ou ses dérivés substitués), en présence d'un grand excès d'ions  $Mg^{2+}$ .

On suppose tout d'abord qu'il existe, sur la Terre primitive, des phosphates inorganiques. Or, on a pu montrer au laboratoire que ceux-ci, en présence d'urée et d'ammoniac et à l'état solide, se transforment en polyphosphates à des températures qui ne dépassent pas  $65^{\circ}C$ <sup>21</sup>. Il est donc parfaitement plausible d'admettre que dans les conditions naturelles on a pu avoir la formation de ATP ou de GTP comme cela avait déjà été montré, mais, en plus, de toute une série de polyphosphates organiques riches en énergie.

La deuxième étape a été la découverte d'une série nouvelle et générale de réactions à l'état solide. En effet, Lohrmann<sup>20</sup> a montré que les amines, y compris l'ammoniac, la glycine et l'éthylène diamine, peuvent réagir sur ATP ou AppA – à condition qu'il y ait un excès de  $Mg^{2+}$  – pour donner des phosphoramidates



L'imidazole réagit de la même façon en donnant ImpA



Plus particulièrement, quand la «soupe prébiotique» a pu se solidifier par évaporation de l'eau, les acides aminés, en présence de  $Mg^{2+}$  ont pu attaquer les polyphosphates en donnant des dérivés du type phosphoramidates ( $R' = H$  dans ce cas).

Or, il a été montré<sup>22</sup> que ces phosphoramidates, dans le cas où R est le résidu phenylalanine et R' une désoxyriboadénosine, peuvent se condenser sur une chaîne d'acide polyuridylique (UUU correspondant à Phe dans le code génétique) pour donner un oligodésoxyriboadénylate. Ce type de réaction peut donc conduire à la formation de polynucléotides à condition (voir chapitre précédent) qu'il y ait présente une chaîne informative polynucléotidique.

Mais si l'on peut imaginer que la synthèse de phosphoramidates puisse conduire à la formation de polynucléotides, il n'en reste pas moins que ces substances ne conduisent pas, telles quelles, à la formation de polypeptides. On peut pour cela passer par l'intermédiaire des anhydrides mixtes phosphoriques. Cela semble possible. En effet, si l'on chauffe le phosphoramidate précédent ( $R = H$  ou  $CH_3$ ) à  $65$  ou  $100^{\circ}C$  en présence d'un excès d'imidazole des di- ou tri-oligopeptides sont formés<sup>20</sup>. Ainsi à partir du phosphoramidate on peut donc former en principe des oligonucléotides et des oligopeptides. Bien sûr, cela n'est qu'un schéma. Bien d'autres sont sans doute possibles.

### 3. Conclusions

Les travaux dont nous venons de donner un aperçu et qui se trouvent répertoriés dans l'Annexe à cet article, forment un ensemble complexe difficile à analyser.

On peut cependant proposer les conclusions suivantes: 1. En particulier, il apparaît de façon nette que les diverses méthodes de polycondensation utilisées conduisent beaucoup plus aisément à la formation de polypeptides qu'à celle de polynucléotides.

Il semble que l'on n'ait pas trouvé – dans les conditions primitives imaginées – le bon mélange initiateur et surtout le bon catalyseur conduisant à la formation des acides nucléiques.

Il n'est donc pas absurde d'imaginer que, dans ces conditions de même que dans les conditions qui existent au sein de la cellule vivante moderne, ce catalyseur soit un polypeptide ancestral.

D'où, à notre avis, l'intérêt considérable qu'il y a à pousser activement les recherches dans la synthèse de polypeptides qui pourraient être doués de certaines propriétés catalytiques dans la formation des polynucléotides.

2. D'une façon générale, et même si les résultats obtenus ne sont pas encore très encourageants, la chimie prébiotique présente un grand intérêt au moins de deux points de vue.

D'abord, indépendamment de toute considération biologique, elle traite du comportement de systèmes chimiques nouveaux, pouvant conduire à des résultats d'intérêt pratique considérable: un exemple pourrait en être la synthèse de systèmes catalytiques nouveaux inspirés des systèmes catalytiques enzymatiques.

Mais, surtout, son intérêt biologique est particulièrement grand puisqu'elle constitue le préambule nécessaire à la compréhension du fonctionnement physico-

chimique de la cellule moderne et, par suite, de la modification contrôlée de celui-ci par l'action d'agents extérieurs, ce qui ouvre des perspectives encore à peine devinées.

Enfin c'est par elle que l'on peut espérer obtenir une réponse à cette question qui a toujours inquiété la curiosité humaine, à savoir quelle est l'origine des êtres vivants.

Certes, avant de réaliser ceux-ci, la Nature a sans doute vu s'écouler des centaines de milliers d'années. Mais l'apparition de l'Homme, encore si récente, a tout changé et l'on peut espérer que la chimie prébiotique a, de ce point de vue, inauguré une nouvelle ère.

### Annexe: Polycondensation prébiotique d'acides $\alpha$ -aminés et de nucléotides dans l'eau et à l'état solide

Par A. Brack, Centre de Biophysique Moléculaire, 45 045 Orléans-Cédex, France

#### 1 Polycondensation dans l'eau

##### 1.1 Cas d'un seul acide aminé

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Irradiation $\gamma$	N-acétyl glycine	-	Peptides	23
Cyanure d'ammonium	Acides aminés libres	-	Peptide (n = 8)	24
Décharges électriques $\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$	Glycine	-	0,2% di- et triglycine	25
Cyanamide + orthophosphate	Glycine pH 6,5	-	1% di-glycine	26
Dicyanamide	Glycine pH 1	-	22% Gly <sub>2</sub> , 15% Gly <sub>3</sub> et 6% Gly <sub>4</sub>	27
	Alanine	{ - polyglycine	x% Ala <sub>2</sub> x + 38% Ala <sub>2</sub>	7
Dicyandiamide	Alanine pH 2	-	1,2% Ala <sub>2</sub> (traces Ala <sub>3</sub> )	28
Diaminomalonitrile	Glycine pH 6,1, 94°C	-	3,1% Gly <sub>2</sub>	29
	Glycine	-	Gly <sub>8</sub>	3
Carbodiimide	Glycine + traces de N-For-Gly	-	Gly <sub>8</sub>	5
	Lysine	{ - poly A	0,8% Gly <sub>2</sub> 2,5% Gly <sub>2</sub>	31
Trimétaphosphate	Leucine pH 11	-	4% dipeptide	32
	Glycine pH 12	-	28% Gly <sub>2</sub> traces Gly <sub>3</sub>	33
Trimétaphosphate ou polyphosphate	Glycine pH 11	-	40% Gly <sub>2</sub>	34
Polyphosphate	Glycine pH 7-8	-	13% Gly <sub>2</sub>	35
Groupe amide	Glycinamide 100°C	-	Polyglycine n = 18	36
	Asparagine	-	Peptides	37
Groupe N-carboxyanhy- dride (NCA)	Leucine NCA	ADN	Peptides	38
Groupe phosphoanhy- dride	Leucylphosphate	-	Leu <sub>20</sub>	39
	Alanyladénylate	{ - montmorillonite	Ala <sub>7</sub>	16
	Adénylates de Gly, Lys, Phe, Pro	nucléoprotéinoïde (polypeptide + polynucléotide)	Ala <sub>9,18,27,56</sub> incorporation des acides aminés	6 19

## 1.2 Polycondensation d'un mélange d'acides aminés. Recherche d'une sélectivité

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Cyanamide et irradiation u. v.	Gly + Leu pH 5	-	les 4 dipeptides + Gly <sub>3</sub>	40
Dicyanamide	Acides aminés pris deux à deux Asp + Ser (Leu, Gly) fixés sur une résine + (Ala, Gly, Leu)	-	Dipeptides avec des rendements variables	7
		DMF	x% Asp-Ser 4x% Asp-Ser Dipeptide (% dépend de la chaîne latérale)	7 8
Carbodiimide	20 acides aminés + traces N-For-aa des - glycinamide - vasopressine + aa. aliphatique	-	Polycondensat M:2500 enchaînement non aléatoire	5
		-	Rendement couplage croît avec la taille de la chaîne latérale	9
Carbodiimide + pA	18 acides aminés 18 acides aminés + traces de N-For-Met	-	Polypeptide de composition comparable à celle de certaines protéines	41
		-	Polypeptide + polynucléotide	13, 42
Groupe phospho-anhydride	16 aminoacyl-adénylates aminoacyl adénylate pris deux à deux Ex: Asp, Ser	-	Polymère (composition différente de celle du départ)	43
		Montmorillonite	Asp-Asp 59	18
			Ser-Ser 22 Asp-Ser 10 Ser-Asp 9	

## 1.3 Polycondensation de nucléotides

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Cyanamide	d-pA pT	Polyarginine	Polymère ?	44
		Montmorillonite	(pT) <sub>5</sub>	46
Imidazole	pT	-	0,2% dinucléotide 0,1% trinucéotide	45
Carbodiimide	pA	-	25% A <sup>5'</sup> ppA 1% pApA + A <sup>5'</sup> ppApA	12
		poly U	14% pA <sup>2'</sup> pA 2,5% pA <sup>3'</sup> pA 25% A <sup>5'</sup> ppA 6% A <sup>5'</sup> ppApA 3,7% G <sup>5'</sup> ppG 0,2% pGpG 0,1% G <sup>5'</sup> ppGpG	
	pG	-	18% G <sup>5'</sup> ppG 3% pG <sup>3'</sup> pG 3% pG <sup>2'</sup> pG 2,8% G <sup>5'</sup> ppGpG	11
		poly C	5% (pT) <sub>12</sub> 8,6% A <sup>5'</sup> ppA	
Groupe phosphorimidazolide	(pT) <sub>6</sub> pA	poly A	15% A <sup>5'</sup> ppA	10
		Polylysine		31
Groupe phosphate cyclique	Adénosine 5'-phosphorimidazolide Adénosine cyclique 2'3' phosphate + éthylène diamine	-	1,7% ApA 41% ApA (dont 0,8% en 3'→5')	47
		poly U	12% A <sup>2'</sup> pAp 37% Ap 23% A <sup>2'</sup> pAp 23% Ap	48
Groupe phosphor-amidate	Adénosine cyclique 2',3' phosphate	-	2% A <sup>2'</sup> pAp 9% A <sup>2'</sup> pAp	49
		poly (1-vinyluracile)	15% A <sup>2'</sup> pAp	
Groupe phosphor-amidate	Amidate d'oligo-désoxynucléotide	poly U	10% (poly dA + oligo dA)	22



## 2 Polycondensation à l'état solide

Activation	Produit de départ	Matrice	Produits obtenus	Références
Chauffage 100°	33 % Asp, 17 % Glu 30 % autre aa Acide polyphosphorique	—	Polycondensat (protéinoïde)	50
Phosphate inorganique	Uridine NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 160°	—	UpU et UpUp	51
Acide polyphosphorique	Cp 65°	—	polyC (n = 6)	52
Polymétaphosphate d'éthyle	pU 55°	{ — poly A	poly U (M : 50 000) Consommation plus rapide de pU	53
Groupe phosphate cyclique	Adénosine cyclique 2' 3' phosphate + diamine aliphatique 85°C	—	{ (pA) <sub>6</sub> (3'→5') (pA) <sub>15</sub>	54 55
Groupe phosphor- amidate	{ Phosphoramidate de Gly, Ala + imidazole Spermine-N(5')-phospho adénosine 100°C	{ — — Montmorillonite	10 % petits peptides 16 % AppA 22 % AppA	20 56

Abréviations: pA, adénosine-5'-phosphate  
pA<sup>2'</sup>pA, 5-phosphoadénylyl-(2'→5') adénosine  
pApA, 5'-phosphoadénylyl-[2'(3')→5'] adénosine

A<sup>5'</sup>ppA, P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>-diadénosine-5'-pyrophosphate  
Cp, cytidine [2'(3')]phosphate etc...

## Références

- S.L. Miller, *Science* 117 (1953) 528.
- S. Akabori, *The Origin of Life on the Earth* (édit. A.I. Oparin), p. 189, Pergamon Press, London 1959.
- C.N. Mathews et R.E. Moser, *Nature* 215 (1967) 1230.
- G. Spach et A. Brack, résultats non publiés.
- J.C. Cavadore et A. Previero, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 51 (1969) 1245.
- M. Paecht-Horowitz, J. Berger et A. Katchalsky, *Nature* 228 (1970) 636.
- G. Steinman et M.N. Cole, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 58 (1967) 735.
- G. Steinman, *Arch. Biochem. Biophys.* 121 (1967) 533.
- M.E. Addy, G. Steinman et M.F. Mallette, *Biochim. Biophys. Acta* 295 (1973) 385.
- R. Naylor et P.H. Gilham, *Biochemistry* 8 (1966) 2722.
- J. Sulston, R. Lohrmann, L.E. Orgel, H. Schneider-Bernloehr, B.J. Weimann et H.T. Miles, *J. Mol. Biol.* 40 (1969) 227.
- J. Sulston, R. Lohrmann, L.E. Orgel et H.T. Miles, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 59 (1968) 726.
- G. Krampitz, S. Baars, W. Haas et M. Kempfle, *Naturwiss.* 56 (1969) 416.
- M. Paecht-Horowitz, *Angew. Chem. (Intern. Ed.)* 12 (1973) 349.
- J.D. Bernal, *The Physical Basis of Life* (Routledge and Kegan Paul), London 1951.
- R. Lewinsohn, M. Paecht-Horowitz et A. Katchalsky, *Biochim. Biophys. Acta* 140 (1967) 24.
- M. Paecht-Horowitz et A. Katchalsky, *J. Molec. Evol.* 2 (1973) 91.
- M. Paecht-Horowitz, *Isr. J. Chem.* 11 (1973) 369.
- T. Nakashima et S.W. Fox, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 69 (1972) 106.
- R. Lohrmann et L.E. Orgel, *Nature* 244 (1973) 418.
- G.J. Handschuh, R. Lohrmann et L.E. Orgel, *J. Molec. Evol.* 2 (1973) 251.
- Z. Shabarova et M. Prokofiev, *FEBS Letters* 11 (1970) 237.
- K. Dose et C. Ponnampereuma, *Rad. Res.* 31 (1967) 650.
- C.U. Lowe, M.W. Rees et R. Markham, *Nature* 199 (1963) 219.
- J.J. Flores et C. Ponnampereuma, *J. Molec. Evol.* 2 (1972) 1.
- M. Halmann, *Arch. Biochem. Biophys.* 128 (1968) 803.
- G. Steinman, D.H. Kenyon et M. Calvin, *Biochim. Biophys. Acta* 124 (1966) 339.
- G. Steinman, R.M. Lemmon et M. Calvin, *Science* 147 (1965) 1574.
- S. Chang, J. Flores et C. Ponnampereuma, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 64 (1969) 1011.
- J.H. Bradbury et D.C. Shaw, *Aust. J. Chem.* 12 (1959) 300.
- L.K. Bjornson, Thèse, Université de Californie, 1970.
- K.P. Polzhofer et K.H. Ney, *Z. Lebens. Unters. Forsch.* 145 (1971) 288.
- N.M. Chung, R. Lohrmann, L.E. Orgel et J. Rabinowitz, *Tetrahedron* 27 (1971) 1205.
- J. Rabinowitz, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1350.
- J. Rabinowitz, J. Flores, R. Kresbach et G. Rogers, *Nature* 224 (1969) 795.
- J. Oro et C.L. Guidry, *Nature* 186 (1960) 156.
- J. Kovacs et H. Nagy, *Nature* 190 (1961) 531.
- T.K. Miwa et M.A. Stahmann, *Polyaminoacids, polypeptides and proteins* (M.A. Stahmann, Ed.), University of Wisconsin Press, Madison 1962, p. 81.
- A. Katchalsky et M. Paecht-Horowitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 6042.
- C. Ponnampereuma et E. Peterson, *Science* 147 (1965) 1572.
- G. Krampitz et S.W. Fox, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 62 (1969) 399.
- T. Nakashima, J.C. Lacey, J. Jungck et S.W. Fox, *Naturwiss.* 57 (1970) 237.
- C. Ponnampereuma, *Quart. Rev. Biophys.* 4 (1971) 77.
- J.D. Ibanez, A.P. Kimball et J. Oro, *Chemical Evolution and the Origin of Life* (édit. R. Buvet et C. Ponnampereuma), North Holland, Amsterdam 1971, p. 171.
- J.D. Ibanez, A.P. Kimball et J. Oro, *J. Molec. Evol.* 1 (1971) 112.
- J.D. Ibanez, A.P. Kimball et J. Oro, *Science* 173 (1971) 444.
- B.J. Weimann, R. Lohrmann, L.E. Orgel, H. Schneider-Bernloehr et J. Sulston, *Science* 161 (1968) 387.
- M. Renz, R. Lohrmann et L.E. Orgel, *Biochim. Biophys. Acta* 240 (1971) 463.
- P.M. Pitha et J. Pitha, *Nature, New Biol.* 240 (1972) 78.
- S. Fox et K. Dose, *Molecular Evolution and the Origin of Life*, Freeman, San Francisco 1972.
- C. Ponnampereuma et R. Mack, *Science* 148 (1965) 1221.
- A. Schwartz et S. Fox, *Biochim. Biophys. Acta* 134 (1967) 9.
- G. Schramm, H. Grötsch et W. Pollmann, *Angew. Chem. (-Intern. Ed.)* 1 (1962) 1.
- M.S. Verlander, R. Lohrmann et L.E. Orgel, *J. Molec. Evol.* 2 (1973) 303.
- M.S. Verlander et L.E. Orgel, *J. Molec. Evol.* 3 (1974) 115.
- F.G. Burton, R. Lohrmann et L.E. Orgel, *J. Molec. Evol.* 3 (1974) 141.



## Polypeptidsynthese an Matrizen

Von T. Wieland \*

### Summary

In spite of many progress in preparative peptide chemistry and also after introduction of the solid phase technique by Merrifield and after numerous attempts to improve the purity of products the synthesis of homogenous polypeptides remains still a difficult problem. In the ribosomal protein synthesis chain elongation occurs by insertion at the carboxyl end. Chains can only grow if the A site is occupied by the (correct) amino acid, therefore the formation of trunk sequences is prevented. Amino acids activated on a second phase (like in nature) were formerly used for peptide synthesis by aminolysis with amino acid esters.

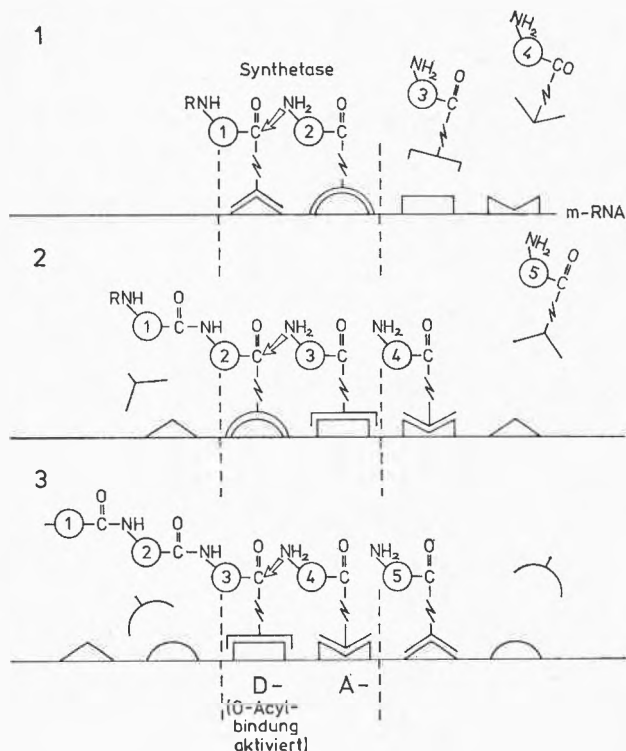
By contrast to preparative peptide chemistry the naturally activated amino acids need no N-protection. Free aminoacyl mercaptanes have been synthesized and used for peptide synthesis many years ago in the authors laboratory. The same principle has now been discovered essentially by F. Lipmann's group to serve for the synthesis of certain polypeptides in microorganisms (gramicidines, tyrocidine, bacitracin). In these processes the amino acids are bound to SH groups of a multienzyme template and brought together by the help of 4'-phosphopantetheine as a transporting swinging arm. -  $\alpha$ -Amanitin, a cyclic peptide of fungal origin is an inhibitor of microsomal protein synthesis. Its point of attack is the DNA dependent RNA polymerase II (B), which is responsible for the synthesis of precursors of messenger-RNA's.

Wenn auf einer Tagung über Makromoleküle von Biopolymeren und ihrer Synthese die Rede ist, so deutet das auf die Erwartungen hin, die der Chemiker von einer Klarstellung dieser Vorgänge für seine synthetischen Labormethoden hegt. Neben dem riesigen Gebiet der künstlichen homogenen oder ungeordnet heterogenen Makromoleküle gibt es ein sich immer mehr verstärkendes Interesse an planvoll aus verschiedenen Monomeren aufgebauten Polymeren, wie sie die Natur in verschiedenen Polysacchariden, aber viel reichlicher in den Polynukleotiden und den Polypeptiden vorweist. Schon zu Beginn dieses Jahrhunderts hat man sich Gedanken über Synthesen von einheitlichen Eiweißstoffen ge-

macht. Über bloße Gedanken und über eine allerdings fast perfekte Methodik der Synthese von einheitlichen Polypeptiden bis zu 20 bis 30 Aminosäuren ist man jedoch noch nicht sehr weit hinausgekommen. Daß man hier überhaupt Licht am Horizont sieht, ist, vielleicht indirekt, dem Vorbild der Natur, zu verdanken. Dort verläuft die Synthese der Proteine an einer zweiten Phase. Die Einbeziehung zweiphasiger Systeme in die Synthese von Polypeptiden durch Merrifield hat hier ohne Zweifel einen großen Impuls gegeben.

Im Gegensatz zur Eiweißsynthese im Ribosom, die ich sogleich kurz skizzieren will, wird bei der Solidphase-Synthese die Peptidkette stufenweise am Ende, hier

Schema I: Eiweißsynthese an der m-RNA

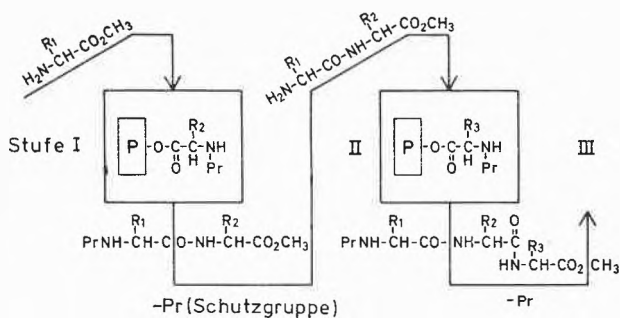


\* Prof. Dr. Theodor Wieland  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Abteilung Chemie  
Jahnstraße 29  
D-69 Heidelberg 1

am Aminoende, verlängert. Der nächste Schritt findet statt, gleichgültig, ob die vorhergehende Anknüpfung zu 100% verlaufen ist oder ob nicht-verlängerte Ketten erst beim übernächsten Schritt oder gar nicht weiter wuchsen. Dies führt zu den gefürchteten Fehlsequenzen. Bei der Biosynthese am Ribosom ist eine Sicherung eingebaut, die darin besteht, daß die wachsende Kette nur, und zwar am Carboxylende, durch Einschub verlängert werden kann, wenn die «Akzeptorseite» (mit der durch den Trinukleotidcode der *t*-RNS ausgewählten richtigen Aminoacyl-*t*-RNS) besetzt ist. Polypeptidketten, die nicht auf die A-Seite übertragen werden, müssen mit der Verlängerung solange warten, bis die A-Seite besetzt ist; Fehlsequenzen oder lückenhafte Polypeptide sind ausgeschlossen (Schema I).

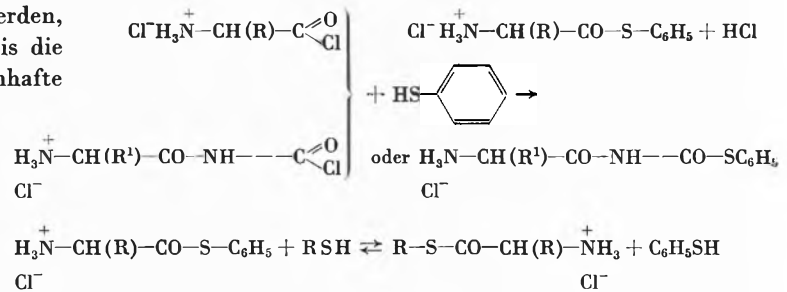
Unter dem Eindruck der Unvollkommenheit der Synthesetechnik wurde mit Chr. Birr<sup>1</sup> (gleichzeitig mit dem Weizmann-Institut in Rehovot<sup>2</sup>) die Festphase beizubehalten, aber eine quantitative Umsetzung zu erreichen versucht. Wir haben die Aminosäuren an einem Harz in aktivierter Form gebunden, indem stark saure phenolische OH-Gruppen als Ansatzstellen benutzt wurden. Mit Formaldehyd vernetztes *p,p'*-Dihydroxydiphenylsulfon diente als Festphase für aktivierte Aminosäuren (Abb. 1). Diese konnten mit einer Amino-komponente in Lösung unter Peptidbildung zur Reaktion gebracht werden. Solange ein Überschuß an fester aktivierter Aminosäure vorhanden ist, geht nur das gebildete Peptid in Lösung. Nach Abspaltung seiner Schutzgruppe kann es durch die nächste Reaktivsäule geleitet werden, wie im Schema II gezeigt wird.

Schema II

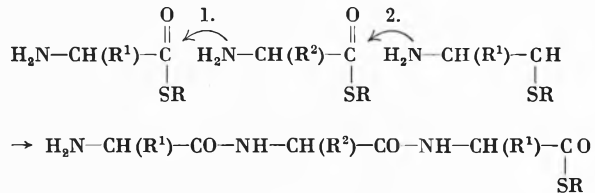


Unter den zahlreichen Möglichkeiten zur Aktivierung von Aminosäuren verdient die Bindung an Mercaptane besondere Beachtung. Nach der Erkenntnis der «aktivierten Essigsäure» als S-Acetyl-Coenzym A durch F. Lynen Anfang der fünfziger Jahre hat sich unser Verdacht auf S-Aminoacylverbindungen als Elemente einer Biosynthese von Peptiden gerichtet. Gemäß den Verhältnissen in der Natur, die ohne Aminoschutzgruppen arbeitet, wurden freie Aminoacylmercaptane in Form ih-

rer Hydrochloride synthetisiert, und zwar durch trockenes Erwärmen der altbekannten Aminosäurechloridhydrochloride mit Thiophenol<sup>3</sup>. Dieselbe Reaktion ließ sich auch auf freie Peptide anwenden<sup>4</sup>. Die Aminoacylthiophenolhydrochloride übertragen ihren aktivierten Acylrest in einer Gleichgewichtsreaktion auf die SH-Gruppen anderer Mercaptane, z.B. von Cystein; S-Aminoacylverbindungen des Glutathions sind so u.a. erhalten worden<sup>5</sup>.

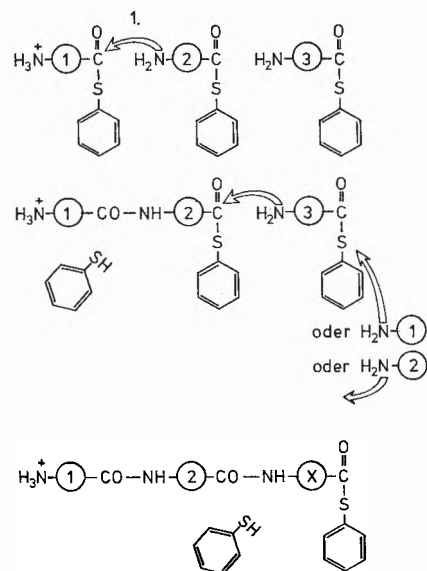


Beim Aufbewahren von solchen Aminoacylverbindungen in schwach basischer wäßriger Lösung bilden sich Polypeptide nach



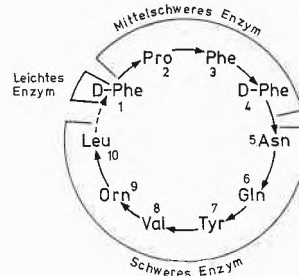
Die Reihenfolge der Aminosäuren unterliegt hierbei im wesentlichen dem Zufall, da in Lösung keine Vorordnung möglich ist.

Ohne Anordnung an zweiter Phase keine gezielte Sequenz

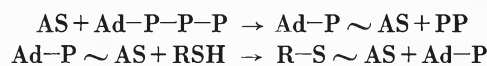


Nach dem Prinzip der S-Aminoacyl-Aktivierung, aber mit Vorordnung an Enzymmatrizen, arbeitet die Natur nach Untersuchungen, die hauptsächlich im Laboratorium von F. Lipmann ausgeführt wurden, bei der Synthese von Polypeptiden durch Bakterien<sup>6</sup>, z. B. der Gramacidine oder des Tyrocidins durch *B. brevis* oder des Bacitracins durch *B. lichenformis*. Im Schema aus Lit.<sup>6</sup> ist zu sehen, wie die Aminosäurebausteine des Tyrocidins in der vorbestimmten Reihenfolge in einem Komplex aus 3 Enzymen angeordnet sind (Schema III).

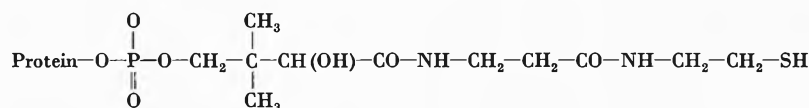
Schema III: Aminosäuresequenz des Tyrocidins. Die Klammern umfassen die an den drei komplementären Enzymen aktiviert gebundenen Aminosäuren: das Leichte Enzym hat 100 000, das Mittelschwere Enzym 230 000 und das Schwere Enzym 440 000 dalton Molekulargewicht (nach Lit.<sup>6</sup>)



Sie sind als Aminoacylreste an SH-Gruppen von Cysteineseitenketten der Proteine gebunden. Die «energiereiche» Bindung ist durch Reaktion der freien Aminosäuren mit Adenosintriphosphat erzielt worden, das Pyrophosphat abgespalten hat, so daß wahrscheinlich ein Aminoacyladenylat (wie bei der Aminosäureaktivierung der höheren Organismen) den aktivierten Zustand besorgt.



Die S-gebundenen Aminosäuren kondensieren sich nicht spontan unter Aminolyse zum Polypeptid, sondern brauchen hierzu einen Überträger, der in Form eines Protein-gebundenen 4'-Phosphopantetheins aufgefunden wurde<sup>6</sup>. Der gleiche «Schwenkarm» ist vom Komplex der Fettsäuresynthetasen her bekannt.



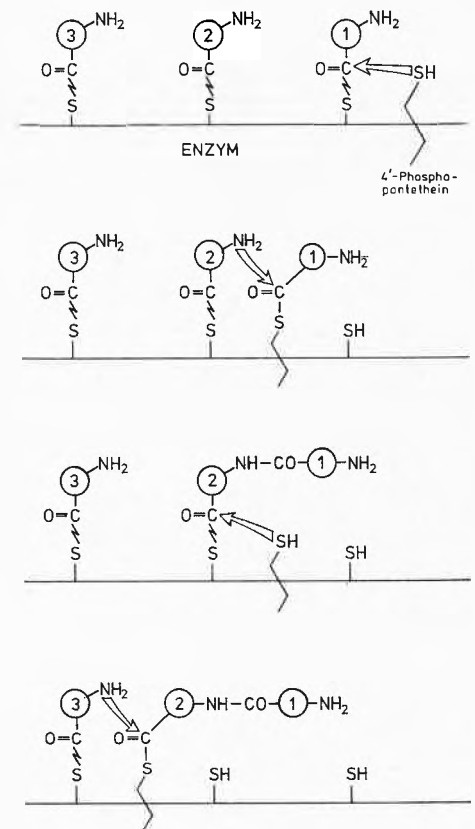
Im Schema IV ist dargestellt, wie der Überträger zunächst die erste Aminosäure von ihrer Bindung auf seine SH-Gruppe übernimmt, wobei die Aktivierung erhalten bleibt. Er bringt den Aminoacylrest dann zur Aminogruppe der zweiten Aminosäure, die unter

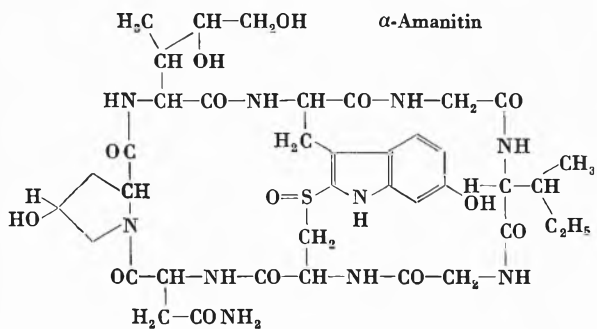
Aminolyse den Dipeptidrest bildet. Dieser, ebenfalls energiereich gebunden, muß jetzt wieder auf den Überträger übergehen, der – nun mit dem Dipeptidrest beladen – diesen durch Aminolyse an den nächsten Aminoacylrest abgibt. Dieses Spiel wiederholt sich, bis das fertige Peptid durch Autoaminolyse zyklisch oder durch ein anderes Amin, z. B. Aminoäthanol, aminolytisch abgelöst wird.

Die Garantie für richtige und vollständige Sequenz liegt in der Spezifität der Lokalisation (jede Aminosäure am richtigen Platz) und darin, daß beim Fehlen eines Bausteins die ganze Synthese blockiert ist. Diese Erkenntnisse sind durch Experimente mit den isolierten Enzymen gewonnen worden.

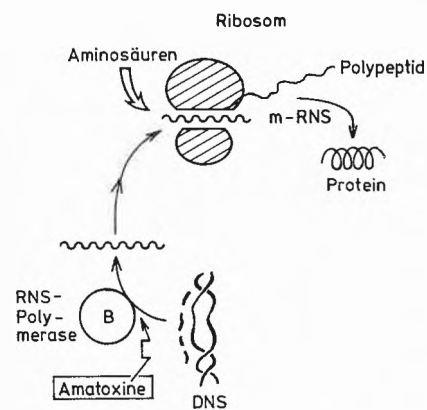
Weil wahrscheinlich auch ihre Synthese nach dem geschilderten Matrizenmechanismus verläuft, soll das Augenmerk noch auf die zyklischen Peptide des grünen Knollenblätterpilzes, *Amanita phalloides*, gerichtet werden<sup>7</sup>. Dieser Pilz erzeugt Dutzende von Cyclopeptiden, die giftigen Phallotoxine, die die Leber in wenigen Stunden zerstören, das zyklische Dekapeptid Antamanid, das die Wirkung des Phalloidins antagonisiert, wenn es rechtzeitig verabreicht wird, und die eigentlich für die Pilzvergiftung verantwortlichen Amatoxine mit ihrem Hauptvertreter, dem  $\alpha$ -Amanitin.

Schema IV: Biosynthese von Polypeptiden ohne Ribosomen





Hier soll nur von diesem die Rede sein, weil es mit dem Thema Biosynthese von Proteinen viel zu tun hat. Die Erklärung seiner Giftwirkung konnte vor wenigen Jahren gefunden werden<sup>8</sup>. Nach Beobachtungen und Experimenten von L. Fiume et al. in Bologna, C. E. Sekeris und K. M. Seifart in Marburg, R. G. Roeder, W. J. Rutter, Th. J. Lindell, S. T. Jacob und andern amerikanischen Forschern und P. Chambon et al. in Strasbourg sind die Amatoxine außerordentlich starke Hemmstoffe eines Schlüsselenzyms, von dessen Funktion jede Proteinsynthese abhängt. Es ist die DNS-abhängige RNS-Polymerase II (oder B), die im Plasma des Zellkerns für die Synthese der *m*-RNS verantwortlich ist. Das Enzym ist aus 2 großen und wahrscheinlich mehreren kleinen Untereinheiten zusammengesetzt und hat ein Molekulargewicht von 3 bis 4 × 10<sup>5</sup> dalton. Mit Hilfe von



Amatoxime hemmen die Synthese von *m*-RNS

<sup>14</sup>C-markiertem  $\gamma$ -Amanitin konnte gemeinsam mit dem Straßburger Laboratorium festgestellt werden, daß ein Polymerasemolekül ein Amatoxinmolekül sehr fest bindet. Die Bindung erfolgt nicht an der Wirkstelle des Enzyms, da sie auch durch einen großen Überschuß an Substrat, Ribonukleotidtriphosphat, nicht beeinflusst wird; sie muß daher an einer anderen Stelle eingreifen und nach Art einer allosterischen Wirkung das Riesenmolekül so verändern, daß es seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

Die Hemmung dieser Polymerase wirkt sich im Fehlen aller *m*-RNS-Arten und im Gefolge davon im Ausbleiben des Nachschubs aller in der Leber gebildeten Proteine aus. Durch seine spezifische Hemmwirkung ist  $\alpha$ -Amanitin heute ein häufig benutztes Werkzeug der Molekularbiologie geworden.

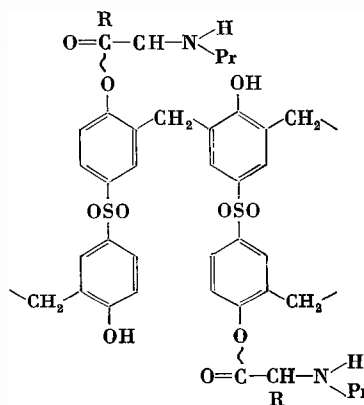


Abb.1. N-geschützte Aminosäuren in aktivierter Esterbindung am vernetzten *p,p'*-Dihydroxydiphenylsulfon

Literatur

- 1 Th. Wieland und Chr. Birr, *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 103.
- 2 A. Patchornik, M. Fridkin und E. Katchalski, ebenda, S. 91.
- 3 Th. Wieland und W. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* 576 (1952) 104.
- 4 Th. Wieland und H. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 218.
- 5 Th. Wieland und H. Köppe, *Liebigs Ann. Chem.* 588 (1954) 15.
- 6 Siehe F. Lipmann, *Accounts Chem. Res.* 6 (1973) 361.
- 7 Zusammenfassung: Th. Wieland und O. Wieland, *Microbial Toxins*, Band 8, S. 249, Academic Press, 1972.
- 8 Siehe bei Th. Wieland, *Naturwiss.* 59 (1972) 225.



## Polymérisation des énantiomères d'un acide $\alpha$ -aminé Stéréosélection et amplification de l'asymétrie \*

Par G. Spach \*\*

### Summary

Proteins of higher living systems are built only with amino acids the configuration of which is L. However the synthesis of these building blocks in abiotic conditions leads to the formation of a racemic mixture.

Two questions then arise. Is the L configuration due to a random event or to interaction with an asymmetric forces field? At which state of the evolution became one configuration prevalent?

Due to their ordered structures poly-DL-peptides, a probable intermediary step of the evolution, appear as an interesting system for amplification of asymmetry and enrichment of the medium in one of the enantiomer (supposing a slight initial dissymmetry in the chemical composition).

Two kinds of experiments are reported, carried out with polymers of benzylglutamate and derivatives of the same amino acid as monomers. First an unsuccessful attempt was made to use the asymmetric right-handed helical backbone to induce a reversal of the configuration of D-residues introduced in it. Second, initiation of polymerisation of L- or D-amino acid derivatives by preformed helical poly-DL-peptides with a favourite helical sense but with residues of different configuration at the active end. The qualitative results show that the configuration of the last residue is not the most important factor for the initial rate of polymerisation.

Finally, the role of the different structures, extended- $\beta$  or  $\alpha$ -helix and the newly described  $\pi_{01}$ -helix is evoked in correspondance with the structure of natural peptides as gramicidin A.

### Introduction

Si l'on peut aujourd'hui se faire une image de la façon dont les acides aminés sont apparus dans les temps géologiques et comment ensuite ils ont pu s'associer pour engendrer les premières chaînes polypeptidiques, il n'en demeure pas moins un aspect assez mystérieux de l'évolution, celui de l'activité optique. A quel stade et de quelle façon est-elle apparue?

En effet, si les premiers acides aminés n'ont pu être formés que comme mélange racémique, l'une des caractéristiques fondamentales de la matière vivante actuelle

est la présence dans les macromolécules biologiques de constituants asymétriques d'un seul genre: en particulier dans les protéines, on ne trouve, à quelques exceptions près, que des acides  $\alpha$ -aminés de configuration L (Fig. 1).

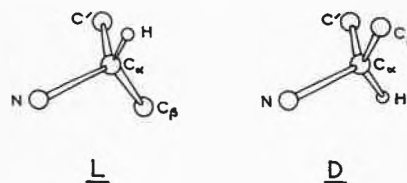


Fig. 1. Configuration absolue des acides  $\alpha$ -aminés L et D

Pour essayer de retracer cette évolution, on ne dispose essentiellement que de considérations théoriques et de données fournies par l'examen de la situation actuelle. Selon la plupart des théories, l'activité optique s'est manifestée à un stade précis. Les uns pensent que cela n'a pu avoir lieu qu'avant l'apparition d'une forme même primitive de vie, et que le phénomène est le résultat soit du hasard soit d'un champ de forces asymétrique. D'autres théoriciens émettent au contraire l'opinion que c'est la vie qui a engendré l'asymétrie.

Quoiqu'il en soit, les expériences dans ce domaine sont rares et aucune réponse définitive ni même précise ne peut être actuellement donnée. A nos yeux, cependant, la formation et la modification des polymères et surtout des polypeptides représentent une étape intermédiaire privilégiée et importante de l'évolution chimique, située entre l'apparition des «briques» constitutives et l'association des polymères en protocellules. Cette importance nous paraît justifiée aussi par le fait que les polypeptides manifestent des effets coopératifs qui peuvent se traduire, entre autres choses, par la formation d'une structure ordonnée, hélicoïdale par exemple, elle-même douée d'asymétrie.

L'examen des mécanismes de polymérisation des acides  $\alpha$ -aminés et des structures que peuvent prendre les polypeptides de synthèse qui contiennent à la fois des résidus de configuration D et L nous ont suggéré quel-

\* Cette communication est basée sur un exposé présenté au Symposium International "Generation and Amplification of Asymmetry in Chemical Systems", Jülich (Federal Republic of Germany), 24-26 Septembre 1973, et intitulé "Amplification of Asymmetry and Enrichment in Enantiomers through a Polymeric System" par G. Spach, A. Brack et F. Heitz.

\*\* Dr. C. Spach

Centre de Biophysique Moléculaire  
Avenue de la Recherche Scientifique  
F-45045 Orléans-Cédex

ques expériences tendant à mettre en évidence des phénomènes d'amplification de l'asymétrie. Elles sont de deux sortes:

- une tentative pour utiliser le squelette comme une matrice asymétrique pour provoquer l'enrichissement du polymère en l'un des énantiomères,
- l'emploi d'un polymère préformé pour amorcer la stéréopolymérisation de dérivés d'acides aminés gauches ou droits.

L'acide aminé utilisé est le glutamate de benzyle:



aussi bien comme monomère que sous forme de polymère.

Comme dans ces expériences la nature de la structure secondaire du squelette joue un rôle important, nous donnerons d'abord un rappel des conformations des poly-DL-glutamates de benzyle.

### Structures hélicoïdales des poly-DL-glutamates de benzyle

La conformation hélicoïdale des molécules de poly-DL-glutamate de benzyle, à l'état solide ou en solution, dépend de leur composition (c'est-à-dire du rapport L/L + D) et de la séquence des résidus D et L.

Si le rapport L/L + D est exactement de  $\frac{1}{2}$ , on peut se trouver en présence de plusieurs situations. Dans le cas de polymères dits «statistiques», préparés à partir d'énantiomères N-carboxyanhydrides, on peut avoir affaire à un mélange d'hélices  $\alpha$  droites et gauches relativement longues et rigides (forme B) ou à des molécules formées de segments hélicoïdaux assez courts et articulés ayant alternativement des sens d'enroulement droits et gauches (fig. 2, forme A)<sup>1,2</sup>.

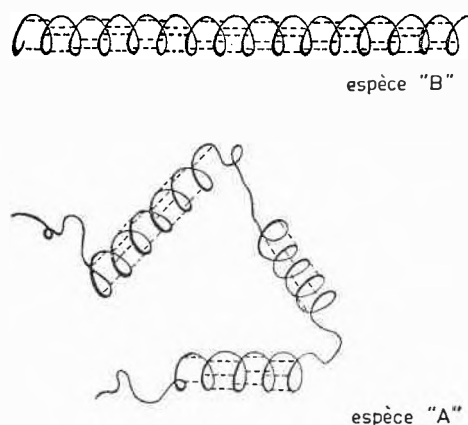


Fig. 2. Formes A et B de poly-DL-glutamate de benzyle «statistique»<sup>1,2</sup> (L/L + D =  $\frac{1}{2}$ ). La stéréosélection au cours de la polymérisation conduit à des molécules hélicoïdales entières (forme B) ou segmentées (forme A) selon le solvant de polymérisation. Cependant la stéréosélection n'est pas parfaite et les séquences hélicoïdales ne sont pas composés d'un seul énantiomère

Lorsque la séquence est parfaitement alternée, on observe un phénomène remarquable, la possibilité d'une transconformation réversible induite par la température entre une hélice  $\alpha$  et un nouveau type d'hélice<sup>3</sup>, tout à fait particulier et dont l'existence est limitée aux poly-DL-peptides alternés, l'hélice  $\pi_{DL}^4$  (fig. 3).

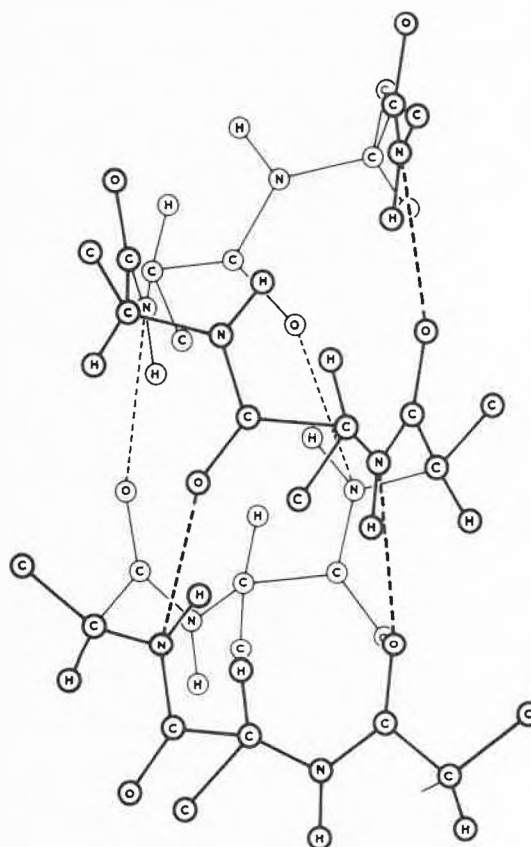


Fig. 3. Hélice  $\pi_{DL}^4$ . Les résidus L et D alternent. De même les groupes CO (et NH) pointent successivement dans une direction opposée

Si le rapport L/L + D est compris entre  $\frac{1}{2}$  et 1, on n'obtient plus l'hélice  $\pi_{DL}$  mais uniquement des structures hélicoïdales de type  $\alpha$ .

### La structure hélicoïdale comme matrice asymétrique

Lorsque le rapport L/L + D est différent de  $\frac{1}{2}$ , on constate un fait intéressant: la dissymétrie dans la composition se traduit au niveau de la structure secondaire par une asymétrie plus importante. En d'autres termes, le rapport hélice droite à hélicité totale ( $H_d/H_d + H_g$ ) est toujours plus grand que le rapport L/L + D (fig. 4). Cette observation nous a suggéré l'idée d'utiliser le squelette asymétrique comme une matrice pour modifier et faire tendre vers 1 le rapport L/L + D d'un polymère donné (L > D). Cette amplification pourrait à son tour se répercuter sur le taux d'hélicité droite, etc. Nous avons cherché à réaliser cette expérience en provoquant dans le diméthylformamide l'arrachement réversible par la

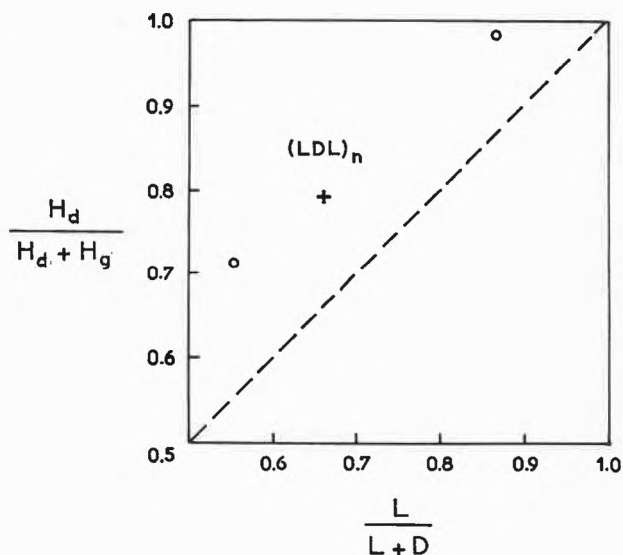


Fig. 4. Accroissement de l'asymétrie de la structure hélicoïdale ( $H_d/H_d + H_g$ ) comparée à la dissymétrie de la composition ( $L/L + D$ ). Le rapport  $H_d/H_d + H_g$  est calculé à partir du paramètre  $b_0$  (cf. table 1)

+ : copolymère périodique  $(LDL)_n$  (préparé selon la réf. 11)  
 O : copolymère «statistique»<sup>10</sup>

triéthylamine du proton porté par l'atome de carbone  $\alpha$ . Les chaînes latérales des résidus D minoritaires, engagés dans des hélices ayant de préférence un sens d'enroulement droit, combinaison qui ne correspond pas au minimum d'énergie, devaient, pensions-nous, adopter au cours de la réaction de stéréoisomérisation la configuration L, plus stable compte tenu de l'asymétrie du squelette. L'expérience n'a toutefois pas suivi nos prévisions car nous avons constaté que le polymère se dégradait en dioxopipérazine substituée, c'est-à-dire en dimère cyclique<sup>4</sup>. Cependant, il est possible que d'autres conditions expérimentales pourraient permettre de réaliser cette expérience d'auto-adaptation.

#### Amorçage de la polymérisation de dérivés de D et L amino acides par des polymères préformés

Blout<sup>5</sup> et Doty<sup>6</sup>, en 1957 et 1958, ont montré qu'un polymère hélicoïdal préformé optiquement pur amorçait de préférence la polymérisation d'un monomère N-carboxyanhydride de même configuration. Des résultats analogues ont été obtenus avec un autre dérivé monomère, l'ester pentachlorophénylique de l'acide aminé<sup>7, 8</sup>. Le caractère stéréospécifique de cette régulation a été depuis clairement démontré<sup>9, 10</sup>. Bien que le mécanisme intime de cette stéréorégulation ne soit pas encore élucidé, il est vraisemblable que c'est l'extrémité hélicoïdale du polymère qui joue le rôle d'une matrice sélectionnant le monomère selon sa configuration et que plusieurs résidus (3 ou 4) de l'extrémité N-terminale active participent à cette action.

Nous avons cherché à savoir, d'une manière qualitative,

quelle est l'importance de la configuration des derniers résidus sur la polymérisation de dérivés de L et de D amino acides.

Pour cela nous avons comparé la vitesse à laquelle des monomères L et D sont consommés lorsque la polymérisation est amorcée par différents polymères préformés dont la composition  $L/L + D$  est supérieure à  $1/2$ . Ils ont un sens d'enroulement privilégié, mais leur extrémité N-terminale est constituée de résidus de configurations différentes.

Le solvant est le benzène et les monomères sont le L et le D glutamate de benzyle pentachlorophényl ester.

Les caractéristiques des polymères préformés, amorceurs de polymérisation, sont données dans le tableau. Il s'agit de :

a) polymères  $(LD)_n$  et  $(DL)_n$ , alternés, préparés par polycondensation des esters pentachlorophényliques du dipeptide correspondant (par exemple, benzyl-L-glutamyl-benzyl-D-glutamate de pentachlorophényl). Par suite d'une réaction de racémisation partielle intervenant au cours de la polymérisation et affectant uniquement le résidu C-terminal portant l'activation (le résidu D dans l'exemple ci-dessus se transformera partiellement en résidu L), le rapport  $L/L + D$  devient différent de  $1/2$ ; ceci se traduit par des défauts dans la régularité de la séquence et par un sens d'enroulement privilégié. Un taux de racémisation de 100% conduirait à un rapport  $L/L + D$  de 0,75 par suite du remplacement de la moitié des motifs L-D par des motifs L-L. L'expérience montre que le taux de racémisation n'est pas aussi important (voir la table). Remarquons que l'on sait aujourd'hui éviter cette réaction de racémisation grâce à l'emploi de nouveaux types d'esters<sup>11</sup>.

Table 1. Quelques paramètres caractéristiques des copoly-DL-glutamates de benzyle utilisés comme amorceurs de polymérisation

Echantillons	$(LD)_n$	$(DL)_n$	$(LLD)_n$	$(DLL)_n$
Résidus N-terminaux	LD LLL <sup>a</sup>	DLD DDD <sup>a</sup>	LLD LLL <sup>a</sup>	DLL DLD <sup>a</sup>
$L$	0,5 <sup>b</sup> -0,75 <sup>c</sup>	0,5 <sup>b</sup> -0,25 <sup>c</sup>	0,67 <sup>b</sup> -0,83 <sup>c</sup>	0,67 <sup>b</sup> -0,50 <sup>c</sup>
$L + D$	0,59 <sup>d</sup>	0,41 <sup>d</sup>	0,75 <sup>d</sup>	0,55 <sup>d</sup>
$H_d$				
$H_g + H_g$	0,78 <sup>e</sup>	0,78 <sup>e</sup>		

a: défauts pouvant apparaître consécutivement à une réaction de racémisation au cours de la synthèse des polymères;

b: valeur calculée en admettant qu'il n'y a pas de racémisation au cours de la synthèse;

c: valeur calculée en supposant que le taux de racémisation est de 100% au cours de la synthèse;

d: valeur expérimentale déterminée à partir de la valeur de  $[\alpha]_{25}^D$  mesurée dans l'acide trifluoroacétique;

e: calculé à partir de la valeur du paramètre  $b_0$  de Moffitt-Yang mesuré dans le diméthylformamide, en supposant qu'il n'y a pas de conformation autre qu'hélicoïdale présente. Ceci a été vérifié par spectroscopie RMN.



Les polypeptides ont été obtenus en polycondensant pendant 24 h. à température ordinaire le chlorhydrate de l'ester pentachlorophénylique du peptide choisi, en solution concentrée (environ 2 mole/l) dans le benzène en présence de 2 équivalents de triéthylamine. Les échantillons sont récupérés par précipitation dans un mélange acide dichloracétique/méthanol. Pour greffer un L- ou D-résidu à l'extrémité N-terminale de l'échantillon  $(LD)_n$ , on a utilisé un grand excès de N-o-nitrophénylsulfényl-benzylglutamate pentachlorophénylester, puis on a éliminé le groupement N-protecteur.

- b) du même copolymère  $(LD)_n$  sur lequel on a greffé à l'extrémité N-terminale active un résidu D ou un résidu L, ce qui ne modifie pas la conformation secondaire ni le taux d'hélicité droite,  
 c) de deux copolymères  $(LLD)_n$  et  $(DLL)_n$  préparés par polycondensation des esters pentachlorophényliques des tripeptides correspondants. A cause de la réaction

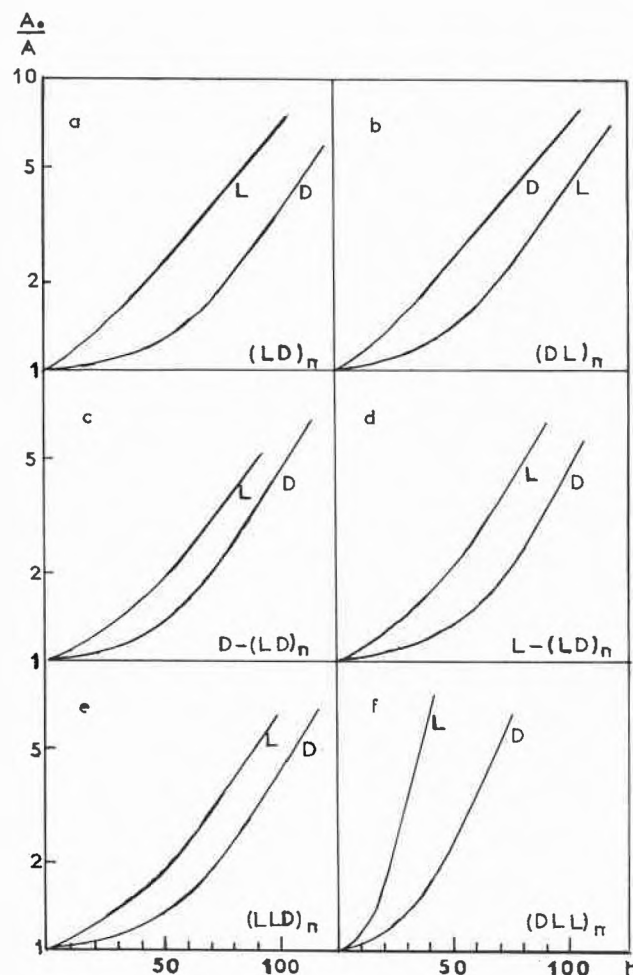


Fig. 5. Vitesses de polymérisation de L- ou D-glutamate de benzyle pentachlorophénylester (selon les indications portées à côté des courbes) amorcées par différents polymères préformés (indiqués au bas de chaque case) exprimées dans un diagramme du premier ordre ( $A_0/A$ : rapport des concentrations en monomère au temps zéro et au temps  $t$  exprimé en minutes). Solvant: benzène. Concentration du polymère: 0,2 mole de résidu/litre; du monomère: 0,1 mole/litre, 2,5 équivalents de triéthylamine/monomère. Température: 36°C. La cinétique est suivie par spectroscopie infrarouge

de racémisation mentionnée ci-dessus, leur composition chimique n'est pas identique, mais le sens d'enroulement préféré est le même. La séquence des résidus N-terminaux est néanmoins différente.

Les résultats montrent (fig. 5) que la différence entre les vitesses initiales de polymérisation des monomères D et L amorcée par ces polymères préformés ne dépend pas de la configuration du dernier résidu. Ceci est particulièrement net dans le cas du copolymère  $(LD)_n$  à l'extrémité duquel on a greffé un seul résidu D ou L (fig. 5 c, d). Cette adjonction qui est sans influence sur la structure hélicoïdale ne modifie pas ou guère le rapport des vitesses initiales de polymérisation des monomères D et L. Ces expériences devraient être maintenant reprises de façon quantitative en examinant la nature des résidus fixés successivement à l'extrémité des polymères initiateurs.

### Conclusion

Un système polymérique simple, comme celui des poly  $\alpha$ -amino acides, peut constituer un moyen d'amplifier l'asymétrie et d'enrichir un milieu en l'un des énantiomères.

Remarquons que seule la structure hélicoïdale  $\alpha$  a fait l'objet d'expériences suivies jusqu'à ce jour. Pourtant, des structures de type  $\beta$  peuvent aussi constituer des surfaces asymétriques. D'autre part, les structures hélicoïdales de type  $\pi_{DL}$  ouvrent de nouvelles perspectives. En effet, il pourrait être intéressant de voir si et comment la transconformation  $\alpha \rightarrow \pi_{DL}$  modifie les capacités d'un polymère à amorcer la polymérisation de monomères D et L.

Soulignons à ce propos et pour en revenir au début de cet exposé qu'il existe dans les organismes inférieurs des peptides linéaires naturels, comme les gramicidines A, B ou C, formés d'un enchaînement alterné de résidus D et L. Leur structure paraît être de type  $\pi_{DL}$  et leur rôle de conduire des ions. On peut se demander pourquoi la nature a négligé le développement de telles structures.

### Bibliographie

- 1 G. Spach, *C. R. Acad. Sci.* 249 (1959) 543.
- 2 H. Benoit, L. Freund et G. Spach, in *Poly  $\alpha$ -Amino Acids* (G. D. Fasman, ed.), M. Dekker, New York 1967.
- 3 G. Spach et F. Heitz, *C. R. Acad. Sci.* 276 C (1973) 1373.
- 4 F. Heitz et G. Spach, *Macromolecules* 4 (1971) 429.
- 5 M. Idelson et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2387.
- 6 R. D. Lundberg et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3961.
- 7 A. Brack et G. Spach, *Nature Physic. Sci.* 229 (1971) 124.
- 8 A. Brack et G. Spach, *Bull. Soc. Chim. France* 1971, 4485.
- 9 T. Tsuruta, S. Inoue et K. Matsuura, *Biopolymers* 5 (1967) 313.
- 10 S. Inoue, K. Matsuura et T. Tsuruta, *J. Polymer. Sci. C* 23 (1968) 721.
- 11 Y. Trudelle, *Chem. Commun.* 1971, 639.



### III Fasern

## Präparative Aspekte der Faserpolymere

Von D. W. van Krevelen, Arnhem, Holland \*

#### Summary

Although man-made fibers nowadays cover about half the need for textile materials, the number of fibre polymers is remarkably small compared with the very large number of polymers produced and the many different types that are applied in the manufacture of plastics, rubbers, paints and varnishes. This is largely due to the fact that polymers must possess a characteristic balance of properties in order to be suitable for use as fibre polymers. Some examples are given and the general trend is discussed that can be observed in the development of polymers for man-made fibres over the last thirty years.

The underlying principles in the manufacture of the usual fibre polymers can be divided into categories covering polymerization chemistry, polymerization technology and spinning technology, each of which is elucidated by examples.

In addition to the conventional production methods there are a number of special—mostly two-stage—processes for the manufacture of fibres for very specific fields of application, such as the elastomers, the heat-resistant and nonflammable fibres, and the fibres with an extremely high modulus.

The manufacturing principles are complemented by the principles of fibre engineering. They involve the texturizing processes, which give the fibre a lively appearance, and, on the other hand, the realization of bicomponent systems with special properties, which, in turn, may be of importance in the incorporation of texture, comfort, nonflammability and antistatic properties.

#### 1 Einleitung

Die Chemiefasern haben nach einer stürmischen Entwicklung eine respektable Position in der Weltökonomie erreicht. Bei einem Jahresumsatz von 12 Millionen Tonnen decken sie fast die Hälfte des Weltbedarfs an Faserstoffen.

Abb. 1 zeigt in logarithmischem Maßstab, wie sich die Entwicklung der Chemiefasern seit 1930 vollzogen hat. Vor 1940 waren die regenerierten und modifizierten Cellulosefasern die *einzigen* Chemiefasern; sie versorgten aber nur fast 10% des Weltmarktes. Nach 1950 hat das enorme Wachstum der Vollsintthesefasern begonnen; die Chemiefasern versorgen jetzt etwa 50% eines zweieinhalbfach größeren Weltmarktes.

Vollständigkeitshalber ist in Abb. 2 der Anteil der unterschiedlichen Fasern seit 1700 gegeben. Vor der indu-

\* Prof. Dr. D. W. van Krevelen  
Präsident der AKZO Research and Engineering b. v.  
Velperweg 76  
Arnhem, Niederlande

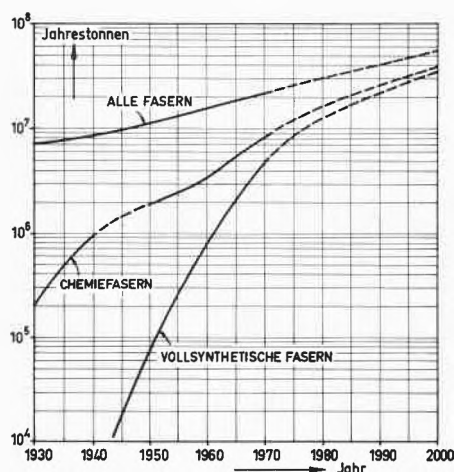


Abb. 1. Weltproduktion von Fasern

striellen Revolution war Leinen die wichtigste Faser; etwa 1820 hat die Baumwolle diese Rolle übernommen, während nach 1900 die Chemiefasern die Baumwolle und Wolle wieder zum Teil verdrängt haben.

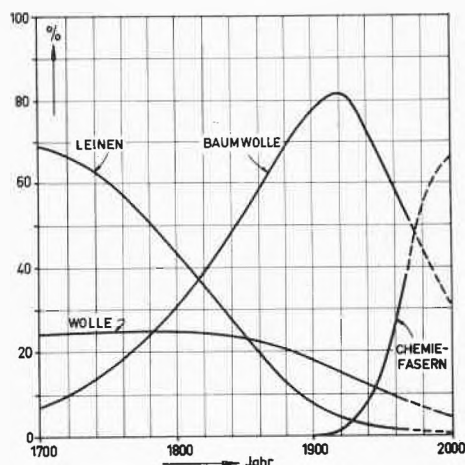


Abb. 2. Rohmaterialien für Textilien (Welt)

Der imponierende Anstieg der Chemiefasern hat inzwischen den Höhepunkt überschritten: für die Industrieländer nimmt das jährliche Wachstum jetzt wieder ab, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Trotzdem bleibt die absolute Wachstumsrate immer noch sehr eindrucksvoll.

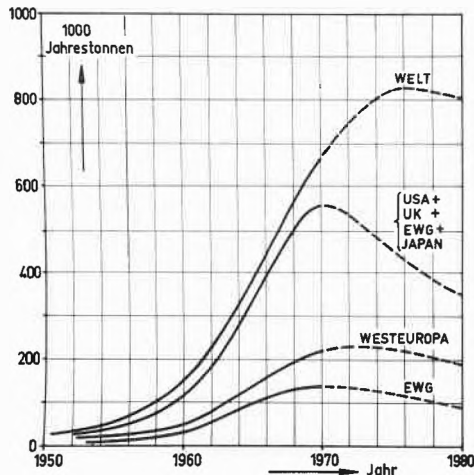


Abb. 3. Wachstum der Synthesefaserproduktion in Jahrestonnen

Bei dieser an sich sehr großen Faserproduktion fällt es allerdings auf, daß nur eine sehr kleine Anzahl Polymere eine wichtige Rolle spielt.

Unter den zahlreichen (oder soll man vielmehr sagen zahllosen?) schon synthetisierten Polymeren waren offenbar nur einige imstande, zu wirtschaftlich bedeutenden Faserpolymeren heranzuwachsen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die heute vorhandenen (aus Homopolymeren hergestellten) Chemiefasern. Von den Vollsynthesefasern haben nur vier ein Produktionsvolumen von mehr als 1,2 Millionen Jahrestonnen, d. h. mehr als 10% des gesamten Weltverbrauchs von Chemiefasern, erreicht.

Wie läßt sich dies erklären?

Diese Frage ist nicht so einfach zu beantworten, wie es auf den ersten Blick erscheinen dürfte. Bei den regenerierten Cellulosefasern liegt die Antwort ziemlich nahe. Erstens war das Polymere, Cellulose, ein Material, das schon seit vielen Jahrhunderten als Textilrohstoff verwendet wurde. Weiter stand dieses Material in Form von Zellstoff in praktisch unbeschränkten Mengen und zu einem akzeptablen Preis zur Verfügung.

Ganz anders war die Lage bei den Synthesefasern. Die Polymeren waren als Material ganz neu; die Bausteine, woraus die Polymeren angefertigt werden mußten, waren vor 1940 ausnahmslos Laborkuriosa. Wer kannte vor 1940 Caprolactam, Adipinsäure, Dimethylterephthalat und Acrylonitril?

Es ist natürlich von großer Bedeutung gewesen, daß man diese Materialien schnell aus sehr einfachen Rohstoffen wie Benzol, Cyclohexan, Paraxylol und Propylen herstellen konnte. Aber die «natürliche Selektion»

Tabelle 1. Übersicht über die synthetischen Faserpolymeren. Bezeichnung einiger Handelsnamen

POLYMERKLASSEN		FASERPOLYMERE	
		VON SEHR GROSSER BEDEUTUNG	VON BESCHRÄNKTER WICHTIGKEIT
VINYL-POLYMERE		POLYACRYLONITRIL (PAN)	POLYPROPYLEN POLYVINYLCHLORID POLYVINYLIDENCHLORID POLYVINYLALKOHOL
POLYAMIDE	ALIPHATISCH	NYLON 66 NYLON 6	NYLON 4 NYLON 11 NYLON 12
	TEILWEISE ALICYCLISCH	—	QIANA®
	VOLL-AROMATISCH	—	NOMEX® KEVLAR®
POLYESTER		POLYÄTHYLENTEREPHTHALAT (PETP)	KODEL® A-TELL®

HANDELSNAME	WISSENSCHAFTLICHER NAME	FORMEL	HERSTELLER
QIANA®	POLY[BIS(4-AMINOCYCLOHEXYL)METHAN-1,3-DI-CARBOXAMID]	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-N} \right]_n$	DU PONT
NOMEX®	POLY(METAPHENYLENISOPHTHALAMID)	$\left[ \text{-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-N} \right]_n$	DU PONT
KEVLAR®	POLY(PARAPHENYLENTEREPHTHALAMID)	$\left[ \text{-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-N} \right]_n$	DU PONT
KODEL®	POLY(1,4-CYCLOHEXYLIDIMETHYLENTEREPHTHALAT)	$\left[ \text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_n$	EASTMAN
A-TELL®	POLY(ÄTHYLENOXYBENZOAT)	$\left[ \text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_n$	UNITIKA (NIPPON RAYON)

der «großen Vier» geschah nicht nur aufgrund der einfachen Rohstoffe. Die eigentliche Erklärung der beschränkten Zahl der Faserpolymeren geht aus den spezifischen Anforderungen hervor, die an die Faserpolymeren gestellt werden, anders gesagt, aus der sogenannten «Bilanz von Eigenschaften», welche die Polymeren besitzen müssen, um erfolgreich zu sein.

## 2 Die «zehn Gebote» für die Textilfasern

Die erwähnte «Bilanz von Eigenschaften» läßt sich in zehn von Textilfasern zu erfüllenden Anforderungen

Tabelle 2. Die zehn Anforderungen, welche von textilen Faserstoffen zu erfüllen sind

1. Die mechanischen Eigenschaften müssen bestimmten Mindestanforderungen (in bezug auf Festigkeit/Dehnung und Modul/elastisches Erhaltungsvermögen) genügen.
2. Die mechanische Festigkeit muss über ein breites Temperaturgebiet ständig die Mindestnorm erfüllen.
3. Das Material muss eine ausreichende Anfärbbarkeit und Lichtbeständigkeit haben.
4. Die Abriebfestigkeit muss genügend sein.
5. Das Material muss eine gute Waschmittelbeständigkeit haben.
6. Der Widerstand gegen chemische Reinigungsmittel muss hinreichend sein.
7. Der Entzündungswiderstand muss ausreichen.
8. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen visuell und tastennässig akzeptabel sein.
9. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen sich komfortabel tragen lassen.
10. Die aus der Faser hergestellten Produkte müssen sich bequem pflegen lassen.

zusammenfassen. Sie sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Zum Teil sind diese Anforderungen quantifizierbar, zum Teil sind sie qualitativ und subjektiv.

Je nachdem die Anforderungen mehr im technischen Bereich liegen, sind die gestellten Normen in der Regel mehr quantifiziert. Die Anforderungen für technische Garne gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3. Die zehn Anforderungen, welche von technischen Faserstoffen zu erfüllen sind

1. Die mechanischen Eigenschaften müssen bestimmten Mindestanforderungen (in bezug auf Festigkeit/Dehnung und Modul/elastisches Erholungsvermögen) genügen.
2. Die mechanische Festigkeit muss über ein breites Temperaturgebiet ständig die Mindestnorm erfüllen.
3. Die Oberflächenadhäsion muss genügend sein.
4. Der Ermüdungswiderstand muss ausreichen.
5. Das Material muss einen genügenden Widerstand gegen hydrolytischen Abbau haben.
6. Die Ölbeständigkeit muss ausreichen.
7. Die Hitzebeständigkeit muss befriedigend sein.
8. Die Feuchtigkeitsabsorption muss gering sein.
9. Die Formbeständigkeit beim Gebrauch muss genügend sein.
10. Das Material soll keine statische Aufladung aufweisen.

Zwei Voraussetzungen müssen (unabhängig von den «Zehn Geboten») *immer* erfüllt werden:

- a) eine *genügend hohe* Erweichungs- bzw. Zersetzungstemperatur, d.h. eine Temperatur, wobei ein merklicher Festigkeitsverlust auftritt ( $> 200^\circ\text{C}$ ),
- b) eine ausreichende Orientierungskristallinität (d.h.  $X_{cr} > 0,25$ ).

Weiter ist es erwünscht, daß

- c) im Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich, in dem das Fasermaterial normal eingesetzt wird (Pflege mit einbegriffen), die *guten elastischen Eigenschaften erhalten bleiben* und *keine großen mechanischen Dämpfungsmaxima* vorkommen.

Sind die Kriterien a und b erfüllt, so hat das Material meistens einen ausreichenden Modul bzw. eine genügende Festigkeit sowie einen befriedigenden Widerstand gegen Wasch- und Reinigungsmittel. Ist auch c erfüllt, so sind eine ausreichende Knitterfestigkeit und Formbeständigkeit garantiert.

Die übrigen Anforderungen sind in nicht geringem Maße durch die Verarbeitung und Nachbehandlung bedingt. Es versteht sich, daß auch der *Preis* sehr wichtig ist. Ein textiles Filamentgarn wird nie mehr als Seide, eine textile Stapelfaser nicht mehr als Wolle und vorzugsweise nicht mehr als Baumwolle kosten dürfen, weil sie sonst in den sehr großen Anwendungsbereichen überhaupt keine Chance haben.

Bei den technischen Garnen und den Verstärkungsmaterialien ist besonders das Verhältnis zwischen Preis und Leistung wichtig (z.B. der Preis pro Einheit spe-

zifische Festigkeit oder spezifischer Modul). Hier wird am schärfsten kalkuliert, aber für ganz besondere Leistungen werden auch ganz besondere Preise bezahlt.

Um den Anforderungen genügen zu können, verfügt der Chemiker über eine Anzahl Spielmöglichkeiten in Form von Strukturprinzipien, endlich also in Form von Rohstoffen. Mit diesen Möglichkeiten wollen wir uns zunächst befassen.

### 3 Trends in der Entwicklung der Chemiefasern

Die älteste Vollsynthefaser, die in den dreißiger Jahren in kleinem Maßstab hergestellt wurde, ist das Polyvinylchlorid. Das PVC war damals als Faserpolymeres ein Mißerfolg, weil es einen zu niedrigen Erweichungspunkt und keine Kristallinität besaß (wir würden es jetzt als ataktisch bezeichnen).

Diese zwei fundamentalen Unzulänglichkeiten wies das 1934 von Carothers erfundene Nylon (66) nicht mehr auf. Aber auch das Nylon hatte neben großen Vorteilen von Festigkeit und Verschleißfestigkeit noch bestimmte Mängel: einen typisch synthetischen Griff, einen ziemlich niedrigen Modul, eine beschränkte Knitterfestigkeit und eine geringe Formbeständigkeit unter Belastung (welche letztere u. a. im sogenannten Flat-Spotting bei Reifengarnen zum Ausdruck kommt). Es zeichnet sich denn auch ein deutlicher Trend ab in Richtung von

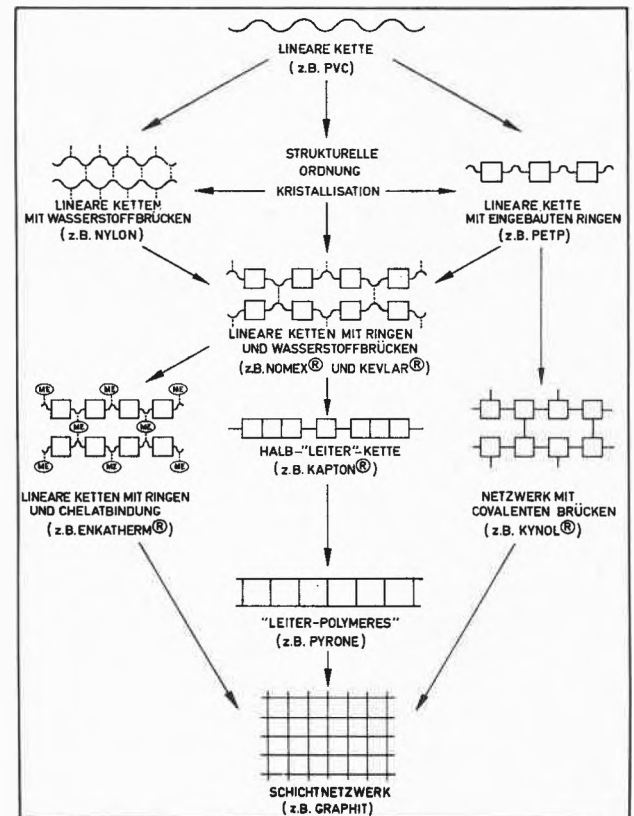


Abb. 4. Trends in der Entwicklung der Chemiefasern

Polymeren mit größerer Steifigkeit, besserem Griff, besserer Knitterfestigkeit, höherer Temperaturbeständigkeit, usw. Dieser Trend ist in Abb.4 wiedergegeben. Einerseits gibt es die Möglichkeit, wie bei Nylon, die intermolekulare Verstärkung zu vergrößern, was durch Wasserstoffbrücken, Chelatbindungen und kovalente Querbindungen realisiert werden kann; andererseits ist es gelungen, die intramolekulare Steifigkeit durch den Einbau von Ringen in die Ketten zu erhöhen. Die Verbindung dieser zwei Prinzipien, der inter- und der intramolekularen Verstärkung, hat schließlich zu den Leiterpolymeren und den Kohlenstoff-Fasern geführt.

Auf diese Fasertypen kommen wir noch näher zu sprechen.

Eine völlig entgegengesetzte Tendenz, nämlich zu einer viel geringeren Steifigkeit und einer sehr hohen Dehnung, hat zu den synthetischen Elastomeren (Spandex) geführt. Dies sind Polymere in gummielastischem Zustand, die durch Vernetzung, entweder physikalisch oder chemisch, formstabil gemacht worden sind.

Auch diese Polymeren werden noch näher besprochen. Es folgen einige Beispiele, welche die Möglichkeiten und die Begrenzungen dieser Entwicklungstendenz deutlich illustrieren.

Das erste Beispiel betrifft eine rein textile Faser, das zweite eine technische; beide entstammen der Familie der Polyamide.

### 3.1 Qiana-artige Polymere

1968 brachte die Firma DuPont eine neue seidenartige Polyamidfaser, das Poly[bis(4-aminocyclohexyl)methan-1,10-decandicarboxamid], unter dem Namen Qiana® heraus. Der Herstellungsweg dieser Faser ist in Abb.5 gegeben.

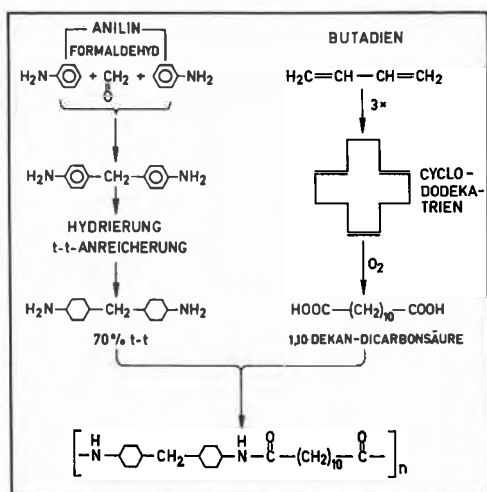


Abb. 5. Herstellung von Qiana®

Das zyklische Diamin bewirkt eine starke Erhöhung der Glas-Gummi-Übergangstemperatur  $T_g$  im Vergleich zum normalen Nylon, nämlich  $145^\circ\text{C}$  gegenüber  $50^\circ\text{C}$ . Das

Diamin muß hauptsächlich in der *trans-trans*-Konfiguration vorkommen, weil das Polymere sonst ungenügend kristallin ist. Die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Säure muß ziemlich hoch sein (10), weil sonst der kristalline Schmelzpunkt zu hoch wird.

Qiana hat gegenüber Nylon deutlich bessere Eigenschaften. Es hat einen etwas höheren Modul, aber vor allem durch die Tatsache, daß der  $T_g$ -Wert etwa  $100^\circ\text{C}$  höher liegt, hat Qiana eine merklich bessere Knitterfestigkeit und Formbeständigkeit.

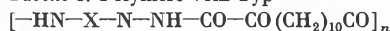
Diese Entwicklung bei DuPont hat unser Labor veranlaßt, das Gebiet der ringverstärkten Polyamidketten systematisch zu untersuchen. Meine Mitarbeiter J.M. Woestenenk, H. van Brederode und H.M. Schmidt vom Akzo-Labor in Arnhem haben eine große Anzahl Polymere vom Typ



synthetisiert und versponnen. Die Synthesen der Polymeren erfolgte durch Reaktion der Säuren mit den Diaminen.

Es wurde gefunden, daß in der ganzen Serie ein genügend hoher Gehalt an *t*- bzw. *t-t*-Isomeren in der alizyklischen Komponente erforderlich war, um ein kristallines Polymerisat zu bilden. Eine Anzahl dieser Polymeren, wobei  $k = 10$ , ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. Polymere vom Typ



X	t-t-bzw.t-gehalt(%)	Kristallinität	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)
$(\text{CH}_2)_6$	-	++	215	50
	69	+	360	110
	{ 93	+	>370	160
	{ 60	+	362	160
	70	+	275	140
	{ 81	+	350	110
	{ 52	+	330	110
	{ 97	+	324	120
	{ 54	+	275	117
	64	-	265	160
	95	++	270	80
	0	-	180	80
	-	++	310	115
	-	++	275	70
	-	++	(250)	140

\*) In diesem Fall war die Säure Adipinsäure ( $k=4$ )

Es fällt auf, daß in der ganzen Serie nur das *p*-Aminocyclohexylmethan-Polymere, also Qiana, allen gestellten Anforderungen entspricht: ausreichend kristallin (also nicht in chlorierten organischen Flüssigkeiten löslich

und texturierbar), schmelzspinnbar ( $T_m = 275^\circ\text{C}$ ) und formbeständig ( $T_g$  [trocken] =  $140^\circ\text{C}$ ;  $T_g$  [naß] =  $85^\circ\text{C}$ ). Andere Polymere mit ausreichend hoher  $T_g$  ( $\geq 110^\circ\text{C}$ ) haben einen zu hohen Schmelzpunkt; solche mit einem günstigen Schmelzpunkt ( $T_m \approx 280^\circ\text{C}$ ) haben eine zu niedrige  $T_g$ . Das Polymere, das außer Qiana sowohl eine günstige  $T_m$  wie eine günstige  $T_g$  hat, nämlich das Poly [2,2-bis(4-Aminocyclohexyl)propan-decancarboxamid], ist nicht kristallin und somit nicht brauchbar.

DuPont hat hier also eine sehr gute Wahl gemacht!

Es ist der Konkurrenz übrigens inzwischen gelungen, Fasern mit Qiana-artigen Eigenschaften auf ganz anderer Basis zu spinnen, nämlich aus Polyestern. Ich erwähne hier das Diolen BC<sup>®</sup> von Enka Glanzstoff und das A-Tell<sup>®</sup> von Unitika (Nippon Rayon).

### 3.2 Die vollaromatischen Polyamide

Das ursprüngliche Verstärkungsmaterial von Gummi im Autoreifen war Cordgewebe aus Baumwolle. Da Baumwolle als Fasergarn eine sehr beschränkte Festigkeit hat, wurde es in den vierziger Jahren von Reyon-Endlos-garn verdrängt. Reyon ist ein besonders gutes Reifen-garn, hat aber ebenfalls eine beschränkte Festigkeit. Das viel stärkere synthetische Nylon wurde nach 1955 der große Konkurrent. Nylon hat ebenfalls Nachteile: der Modul ist niedrig, und die niedrige  $T_g$  bewirkt Flat-Spotting: der warme Reifen kühlt über Nacht ab und nimmt eine abgeplattete Form an, die erst nach 10 min Fahren verschwindet.

Polyester hat diesen Nachteil nicht und hat Nylon teilweise verdrängt. Als aber der Gürtelreifen auf den Markt kam, war für die Konstruktion der Lauffläche ein Reifencord mit einer noch viel höheren Steifigkeit erforderlich. Anfänglich kamen dafür nur zwei Materialien in Betracht, nämlich Glasgarn und Stahlcord.

Inzwischen war in den fünfziger und sechziger Jahren das Gebiet der vollaromatischen Polyamide (hauptsächlich von Monsanto und DuPont) ausführlich untersucht worden. DuPont hatte schon etwa 1960 den ersten Vertreter dieser Familie, das Poly(metaphenylenisophthalamid) unter dem Namen Nomex<sup>®</sup>, als flammfestes Material in den Handel gebracht. Im Jahre 1973 folgte das Poly(*p*-phenylenterephthalamid) unter dem Namen Kevlar<sup>®</sup>. Die Synthese dieses Polymeren ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

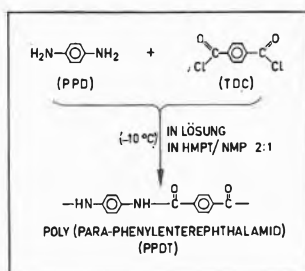


Abb. 6. Herstellung von Kevlar<sup>®</sup>, U.S. Patent 3671542 (1969)

Kevlar hat wirklich besondere Eigenschaften, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, in der das Material mit anderen faserartigen Verstärkungswerkstoffen verglichen wird. Vollständigkeitshalber sind neben Verstärkungsmaterialien für Gummi auch einige neue Verstärkungsmaterialien für Kunststoffe aufgenommen.

Tabelle 5. Übersicht über die Verstärkungswerkstoffe

MATERIAL	$\sigma_{br}$ N/mm <sup>2</sup>	E N/mm <sup>2</sup> $\times 10^{-2}$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\frac{\sigma_{br}}{\rho}$ N/tex	$\frac{E}{\rho}$ N/tex $\times 10^{-2}$	T <sub>s</sub> °C
STAHL	2700	2000	7,8	0,35	0,25	1600
NYLON	800	40	1,14	0,70	0,035	245
GLAS	2000	600	2,5	0,80	0,24	600
KEVLAR <sup>®</sup>	2500	580	1,45	1,75	0,40	> 450
KOHLNSTOFF HM	3000	6000	2,0	1,50	3,0	3600
KOHLNSTOFF HS	4250	3000	1,7	2,50	1,75	3600
ALUM.OXYD.WHISKERS (400000)	20000		4,0	10,0	5,0	2000

N/mm<sup>2</sup>  $\times$  0,1  $\rightarrow$  kp/mm<sup>2</sup>  
 N/tex  $\times$  100  $\rightarrow$  Rkm  
 tex  $\times$  0,11  $\rightarrow$  denier

Die enorme Festigkeit und Steifigkeit von Kevlar basiert auf der Tatsache, daß alle Polymerketten in gestrecktem Zustand, in hochkristalliner Form, vorhanden sind. Obwohl die Synthese auf der konventionellen Reaktion von Diaminen mit Säurechloriden beruht, sind für die Polymerisation exotische Lösemittel erforderlich. Weil das Polymere praktisch unlöslich ist, erfordert das Spinnen ebenfalls sehr unkonventionelle Lösemittel. Mit Poly(*p*-phenylenterephthalamid) hat man bei den organischen Polymeren wohl die äußerste Grenze der mechanischen Eigenschaften erreicht.

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß nur Kohlenstoff und Whiskers noch steifer und stärker sind.

Wir wollen uns jetzt etwas mehr systematisch mit den präparativen Aspekten der Faserpolymeren befassen. Nacheinander wollen wir folgende Themen besprechen:

- die Herstellungsprinzipien der «normalen» Faserpolymeren,
- besondere chemische Herstellungsprinzipien von speziellen Faserpolymeren,
- besondere Herstellungsprinzipien durch verfahrenstechnische Gestaltung.

### 4 Herstellungsprinzipien der «normalen» Faserpolymeren

Bei der präparativen Chemie der Faserpolymeren unterscheidet man deutlich drei Aspekte, die aber eng miteinander verbunden sind, nämlich

- 4.1 das chemische Polymerisationsprinzip,
- 4.2 das physikalisch-technologische Polymerisationsprinzip,
- 4.3 das spinntechnische Gestaltungsprinzip.

Wir wollen diese drei Aspekte nacheinander kurz besprechen.

4.1 Chemische Polymerisationsprinzipien

Bei den zur Zeit üblichen Polymerisationen für Faserpolymere finden wir in der Hauptsache drei Typen vor:

a) Die reine *Additionspolymerisation* von Vinylverbindungen.

Im Reaktionsmechanismus können *Radikale, Ionen oder koordinative Metallkomplexe* die Hauptrolle spielen.

Nach diesem Prinzip werden folgende Fasern hergestellt: PAN, PVC, PVDC, PVA und PP.

b) Die reine *Polykondensation* von bifunktionellen Reaktionspartnern. Je nachdem beide Funktionen (A und B) in einem oder in zwei Molekülen der Reaktionspartner enthalten sind, kommt man zu sogenannten (AB)<sub>n</sub>- und (AABB)<sub>n</sub>-Polymeren. Der Reaktionsmechanismus ist molekular. Nach diesem Prinzip werden Polyamide und Polyester hergestellt.

c) Die sogenannte *Ringöffnungspolymerisation* von Lactamen und Lactonen.

Diese führt natürlich zu Polymeren vom (AB)<sub>n</sub>-Typ. Zwei Reaktionsmechanismen sind möglich: *molekular* (normale hydro- und aminolytische Ringspaltung) und (*an*) *ionisch* (sogenannte Schnellpolymerisation). Der erste Mechanismus kommt dicht an b, der zweite dicht an a heran.

Nach diesem Prinzip werden die Polylactame (Nylon-6, Nylon-12 und Nylon-4) hergestellt.

Die Unterschiede zwischen den Polymerisationsprinzipien a, b und c sind in Tabelle 6 klargestellt.

Tabelle 6. Unterschiede zwischen den Polymerisationsprinzipien

UNTERSCHIEDE IN:	REINE ADDITIONSPOLYMERISATION	REINE POLYKONDENSATION	RINGÖFFNUNGSPOLYMERISATION
KETTENAUFBAU	SCHNELLE WACHSTUMSREAKTION	REAKTION VON FUNKTIONELLEN GRUPPEN	MÄSSIG SCHNELLE WACHSTUMSREAKTION
ABNAHME DER MONOMERKONZENTRATION	ALLMÄHLICH	SEHR SCHNELL	ALLMÄHLICH
BILDUNG VON HOCH-MOLEKULAREN KETTEN	UNMITTELBAR (NACH JEDER AKTIVIERUNG)	LANGSAM	LANGSAM
EINFLUSS DER REAKTIONSZEIT AUF DAS MOLEKULARGEWICHT	GERING	GROSS	GERING BEI ANIONISCHER, GROSS BEI HYDROLYTISCHER POLYMERISATION
SPONTANE TERMINATION DES WACHSTUMS	BEI RADIKALPOLYMERISATION WESENTLICH	NICHT	NICHT
GLEICHGEWICHT?	NEIN	JA	JA
VON DER REAKTIONSZEIT WIRD BESTIMMT:	UNWANDLUNGS GRAD	MITTLERES MOLEKULARGEWICHT	UNWANDLUNGS GRAD UND MITTLERES MOLEKULARGEWICHT

Noch einige Bemerkungen zur Kondensationspolymerisation und zur Ringöffnungspolymerisation. Bei der *Kondensationspolymerisation* kann man von Säuren, Estern und Säurechloriden ausgehen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Möglichkeiten von Polykondensationen

REAKTIONSPARTNER A IN FORM VON:	POLYAMIDE	POLYESTER
SÄURE	$\text{---C(=O)-OH} + \text{H-N---}$ (z. B. NYLON-66)	$\text{---C(=O)-OH} + \text{H-O---}$ (z. B. PETP)
ESTER	$\text{---C(=O)-OCH}_3 + \text{H-N---}$	$\text{---C(=O)-OCH}_3 + \text{H-O---}$ (z. B. PETP)
SÄURECHLORID	$\text{---C(=O)-Cl} + \text{H-N---}$ NB: SÄURE (HCl)-BINDER NOTWENDIG (z. B. NOMEX®)	$\text{---C(=O)-Cl} + \text{H-O---}$ NB: SÄURE (HCl)-BINDER NOTWENDIG (z. B. POLYCARBONAT)

Die Wahl ist in erster Linie durch die Reaktivität (welche bei Säurechloriden am größten ist) bedingt, in zweiter Instanz aber durch die Möglichkeit, die Reaktionspartner in reiner Form anzufertigen.

Bei der *Ringöffnungspolymerisation* kann die -C=O-Gruppe im Ring aktiviert werden. Dies läßt sich durch eine Reaktion der NH-Gruppe mit einer Carboxylgruppe machen, weil die Gruppierung  $\text{---C(=O)-N-C(=O)-}$  in bezug auf die Ringöffnung sehr reaktiv ist.

Der Chemismus der anionischen Polymerisation ist in Abb. 7 wiedergegeben.

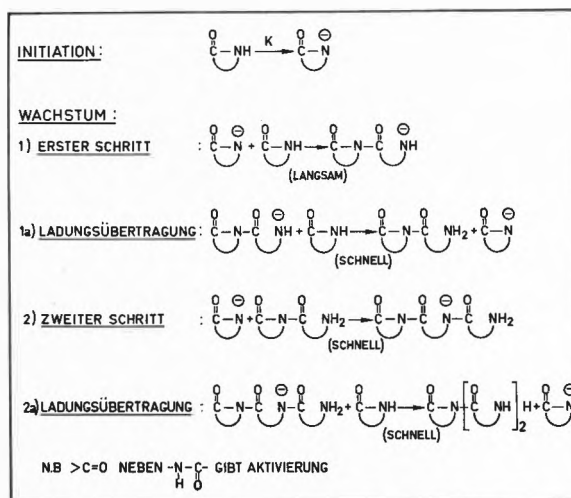


Abb. 7. Mechanismus der anionischen Ringöffnungspolymerisation

4.2 Verfahrenstechnische Polymerisationsprinzipien

Die Ausführungsform der Polymerisation kann natürlich sehr verschieden sein. Man unterscheidet:

1. *Blockpolymerisation und -polykondensation*, in flüssiger Phase. Dies ist die wirtschaftlichste Polymerisationsmethode, die sowohl kontinuierlich als diskontinuierlich

tinuierlich ausgeführt wird. Man geht meistens von flüssigen Monomeren aus und endet mit einer flüssigen Polymerschmelze. Auf diese Weise werden Nylon-6 und 66 und PETP hergestellt.

2. *Lösungspolymerisation*. Das Ausgangsmaterial ist ein gelöstes Monomeres; die Reaktion verläuft in homogener Phase. Das Polymere kann in Lösung bleiben oder präzipitieren (*Fällungspolymerisation*). Auf diese Weise bereitet man PAN und Nomex®.
3. *Dispersionpolymerisation*. Dabei ist entweder das organische Monomere in einer wässrigen Phase (*Emulsion* oder *Suspension*) dispergiert, oder die Dispersion besteht aus einer wässrigen und einer organischen Phase, welche je einen der Reaktionspartner enthalten (*Grenzflächenpolymerisation*). Auf diese Weise wird u. a. PVC hergestellt.

#### 4.3 Spinntechnische Gestaltungsprinzipien

Um das Polymere als Faser zu gestalten, muß es versponnen und orientiert (verstreckt) werden. Dies kann separat oder gleichzeitig in einem integrierten Verfahren stattfinden. Abhängig von der Beschaffenheit des Polymeren hat man die Wahl zwischen drei Spinnprinzipien:

1. *Schmelzspinnen*. Der Faden wird als ein *erstarrender Flüssigkeitsstrahl* aus einem Spinnloch gepreßt bzw. gezogen und durch einen *Kühlschacht* geführt.
2. *Trockenspinnen*. Der Faden wird in einem *heißen Schacht* durch Trockenverdampfung eines Flüssigkeitsstrahls gebildet (d.h. mit vollständiger Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfung). Das Lösungsmittel wird durch Kondensation zurückgewonnen.
3. *Naßspinnen*. Der Faden wird durch *Koagulation* eines Flüssigkeitsstrahls in einem *Spinnbad* gebildet. Lösungsmittel und Spinnbad werden danach getrennt und regeneriert; der Faden wird ausgewaschen und getrocknet.




MÖGLICHKEITEN	"SCHMELZSPINNEN"	"TROCKENSPPINNEN"	"NASSSPINNEN"
SCHEMA			
POLYMER-KONZENTRATION (%)	100	20 - 35	5 - 20
GESCHWINDIGKEIT DER AUFWICKLUNG (m/s)	BIS 60 m/s	BIS 15 m/s	BIS 4 m/s
VORTEILE	SEHR ÖKONOMISCH	ZIEMLICH ÖKONOMISCH	SEHR VIELE FREIHEITSGRADE (CHEMISCH UND THERMISCH)
NACHTEILE	BESCHRÄNKTE MÖGLICHKEITEN (POLYMER MUSS OHNE ZERSETZUNG SCHMELZEN NUR THERMISCHE VARIABLEN)	LÖSEMITELE-RÜCKGEWINNUNG	FÄLLBADREGENERATION TROCKNUNG DER FasERN NIEDRIGE GESCHWINDIGKEIT

Abb. 8. Das spinntechnische Formgebungsprinzip

Die Naßspinnentechnik kann auch für Emulsionen (Emulsionsspinnen) Anwendung finden.

Eine Zwischenform zwischen 1 und 2 ist das sogenannte *Gelspinnen*, wobei das feste Polymere durch wenig Lösungsmittel nur plastifiziert wird.

Eine Übersicht über diese Spinnentechniken mit ihren Vor- und Nachteilen ist in Abb.8 gegeben. Erst durch das Streckverfahren, das auf das eigentliche Spinnen folgt, erhält das Polymere seine wahren Eigenschaften: dies erfolgt durch *Orientierung* und spannungsinduzierte *Kristallisation*.

#### 5 Herstellungsprinzipien der speziellen Faserpolymeren

Neben den konventionellen Faserpolymeren, deren Anfertigung und Verspinnung gleichsam geradewegs verläuft, gibt es eine Anzahl neuere Faserpolymeren, deren *Polymerisation in zwei oder mehr Stufen, zum Teil sogar nach der Gestaltung*, stattfindet. All diese Polymeren sind für Einsatzgebiete bestimmt, die ganz besondere Eigenschaften voraussetzen, nämlich:

- 5.1 extreme Elastizität (synthetische Elastomere)
- 5.2 extreme Hitzebeständigkeit (HT-Fasern)
- 5.3 extreme Flammfestigkeit (FR-Fasern)
- 5.4 extreme Steifigkeit (Kohlenstoff-Fasern)

Wir wollen diese Fasertypen nacheinander besprechen.

##### 5.1 Fasern mit Gummielastizität

Bisher sind alle kommerziellen Elastomergarne auf Basis von Polyurethanen hergestellt worden. Diese Polyurethane sind eigentlich Copolymere mit einer ziemlich komplizierten Zusammensetzung. Eine derartige Faser besteht aus Weichsegmenten und Hartsegmenten. Erstere werden aus Makromolekülen mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 gebildet, welche Hydroxylendgruppen enthalten; es können also aliphatische Polyester oder Polyäther sein. Sie werden durch Diisocyanate aneinandergelagert. Die so entstandenen Präpolymere werden aufs neue mit Hilfe von Hydrazin oder Diaminen verlängert.

Die Reaktionsprodukte der Isocyanatgruppen, eventuell in Kombination mit den Verlängerern, bilden die sogenannten *Hartsegmente*. Das Herstellungsschema ist in Abb.9 gegeben. Die Struktur der gewählten Weichsegmente, die Art der Diisocyanate und der Verlängerer sowie das Reaktionsverhältnis zwischen den drei Komponenten bilden die - vielen - Freiheitsgrade bei der chemischen Synthese von Polyurethanen, womit man die erwünschten Eigenschaften realisieren kann.

Grundsätzlich lassen sich Elastomerefasern auch durch Block-Copolymerisation von sehr schlaffen und steifen Makromolekülen herstellen. Erstere bilden dann das gummiartige Grundgefüge, während letztere durch *Kristallisation* physikalische Querbindungen bilden können.



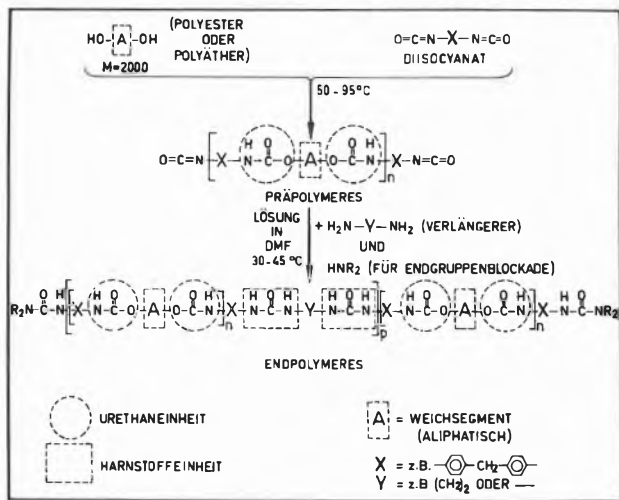


Abb. 9. Herstellung von Polyurethanen

Obwohl diese Block-Copolymeren in der Kunststoffindustrie schon Anwendung finden, sind bisher noch keine brauchbaren Fasern nach diesem Prinzip hergestellt worden.

5.2 Hitzebeständige Faserpolymere

Unter hitzebeständigen Faserpolymeren versteht man die Polymeren, die erst bei Temperaturen über 350°C eine sichtbare Zersetzung (Gewichtsverlust und Verfärbung) aufweisen und bei Erprobung oder längerem Gebrauch gegen eine Temperatur von 200°C oder höher beständig sind. Es gibt über dieses Thema eine sehr ausgedehnte Literatur, worauf wir hier verweisen müssen. Man kann folgende Polymerklassen unterscheiden:

1. vollaromatische lineare Polymere
2. aromatisch-heterozyklische lineare Polymere
3. Halbleiter-Polymere
4. Leiter-Polymere

Klasse 1 wird auf die normale Weise polymerisiert und verspinnen, obwohl bei der Polymerisation sowie beim Spinnen sehr unkonventionelle Lösemittel verwendet werden müssen, wie N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Sulfolan, Methansulfonsäure, 100prozentige Schwefelsäure.

Die Klassen 2 bis 4 erfordern meistens eine separate Reaktion für die Ringschließung. Diese ganze Gruppe bildet eine interessante Anomalie. Chemisch betrachtet sind es lineare Polymere, so daß sie eigentlich Thermoplaste sein sollten. In Wirklichkeit besitzen sie mechanische und thermische Eigenschaften, die wir normalerweise bei Duroplasten antreffen; sie müssen in einer präpolymeren Phase (*precursors*) gebildet werden, worauf sie ausgehärtet werden, was meistens mit Ringschließung zusammengeht.

Tabelle 8 gibt eine Übersicht über diese HT-Polymeren. Die thermische Zyklisation, z. B. bei Polyimiden, ist ein technisch unattraktives, schwieriges und zeitraubendes

Tabelle 8. HT-Fasern

I Strukturell einheitliche Typen

POLYMERTYP	FORMEL	UNTERSUCHER
LINEARE AROMATISCHE POLYAMIDE		LUM, CARLSON & BUTLER (DU PONT) (1956)
		KWOLEK u.a. (1961) (DUPONT) SMITH u.a. (1961) (MONSANTO)
GEORDNETE COPOLYAMIDE		PRESTON u.a. (1966) HIRSCH und HOLSTEN (1967/69) (MONSANTO)
LINEARE POLYAROMATISCHE HETEROCYCLEN		FRAZER u.a. (1964) (DU PONT)
		HOLSTEN & LILQUIST (1963) (MONSANTO)

POLYMERTYP	FORMEL	UNTERSUCHER
POLYIMIDAZOLE		VOGEL & MARVEL (1961) SINGLETON u.a. (1967) (CELANESE, US AIR FORCE CONTRACT)
POLYIMIDE		EDWARDS & ROBINSON (1955) GRESHAM & NAYLOR (1955) (DU PONT)
POLYOXAZOLE		STACY, LOIRE und LEVINE (NASA)
POLYBISBENZIMIDAZO BENZOPHENANTHROLIN (BBB)		VAN DEUSEN u.a. (1965) (AIR FORCE MATERIALS LAB) (CELANESE, US AIR FORCE CONTRACT)
LEITER-POLYMERE		BELL (1968) (NASA)

II Typen mit gemischter Struktur

POLYMERTYP	FORMEL	UNTERSUCHER
LINEARE AROMATISCHE HETEROCYCLEN		PRESTON & BLACK (1965/67) (MONSANTO)
HALB-LEITER-AMIDE		PIGION (1976) (RHONE-POULENC)
		PRESTON & BLACK (1966/68) (MONSANTO)
HALB-LEITER-IMIDE		PRESTON & BLACK (1965/67) (MONSANTO)
		PRESTON, BLACK und DE WINTER (1969) (MONSANTO)

Verfahren. Meinen Mitarbeitern Dr. D. Frank, Dr. G. Meyer und A. Toth vom AKZO-Labor Obernburg ist es gelungen, diese thermische Umsetzung durch eine Behandlung in der Flüssigkeitsphase mit Gemischen von stark polaren und apolaren Lösungsmitteln zu ersetzen, und zwar nach den in Abb. 10 gegebenen Reaktionen. Bei echten Leiterpolymeren ist die thermische Zyklisation eine Notwendigkeit. Ein Beispiel ist das sogenannte Black Orlon, das Pyrolyseprodukt von Polyacrylonitril (Abb. 11).

Kommerzielle Bedeutung als Faserpolymere haben die Klassen 2 und 4 bisher nicht erzielt, und in Anbetracht der extrem guten Eigenschaften von Klasse 1 ist es sehr

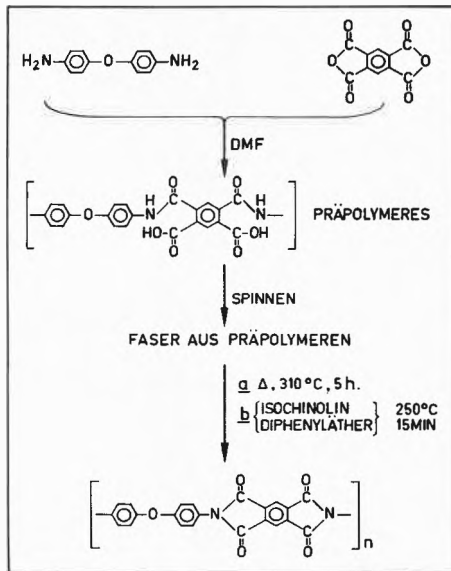


Abb. 10. Herstellung von Polyimid als Beispiel von Halbleiterpolymeren

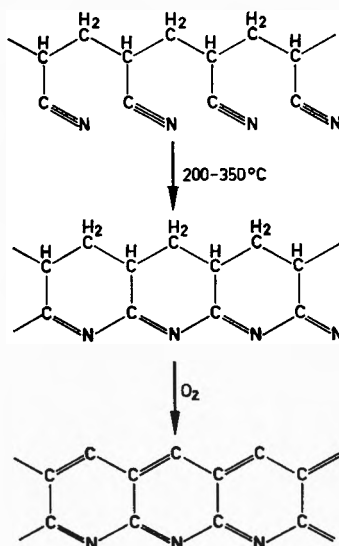


Abb. 11. Herstellung eines Leiterpolymeren aus Polyacrylonitril

fraglich, ob sie überhaupt je eine bedeutende Stelle einnehmen werden.

### 5.3 Fasern mit extremer Flammfestigkeit

Jedes Material, das bei Erhitzung einen Pyrolyserückstand gibt und nicht völlig in brennbare, gasförmige Produkte zersetzt wird, ist einigermaßen flammfest. Ein gutes Maß für die Flammfestigkeit ist der LOI-Wert, der «Limiting Oxygen Index». Dies ist die minimale Sauerstofffraktion in der Atmosphäre, die erforderlich ist, um die Verbrennung eines Stoffes nach Entzündung zu unterhalten. Ist der LOI-Wert  $\geq 0,28$ , so ist der Stoff unbrennbar.

Es hat sich erwiesen (Abb. 12\*), daß es zwischen dem LOI-Wert und dem Wert des Pyrolyserückstands bei Erhitzung (FC) (bis 900°C) eine deutliche Parallele gibt.

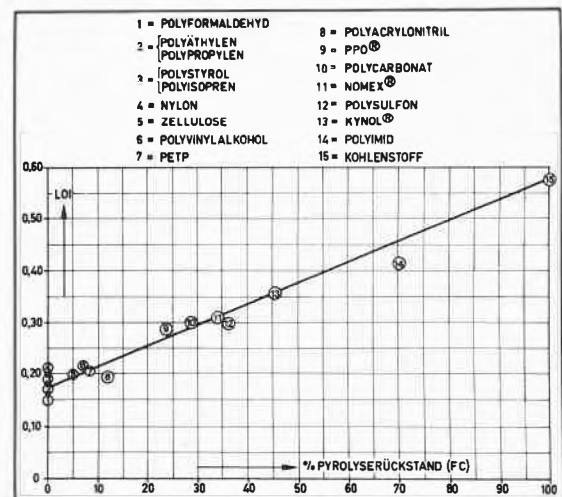


Abb. 12. Korrelation zwischen LOI und FC

Es gibt zur Zeit drei Gruppen von Polymeren mit hohen FC- und LOI-Werten, nämlich:

1. Polymere ohne aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen. Dies ist die schon behandelte Gruppe der HT-Polymeren.
2. Nichtschmelzende (d.h. vernetzte) Polymere, die aromatische Ringe mit OH-Gruppen enthalten.
3. Mit Metallionen chelatierte Polymere.

Von Gruppen 2 und 3 folgen jetzt einige Einzelheiten.

#### Nichtschmelzende vernetzte aromatische Polymere

Vor einigen Jahren hat die Carborundum Co. unter dem Namen Kynol® eine auf Phenolformaldehydharz basierende Faser herausgebracht. Die Faser wird in einem Zweistufenverfahren hergestellt. Erst wird ein thermoplastischer Novolack hergestellt, der in einer zweiten Phase mit Formaldehyd vernetzt wird. Der Novolack hat ein ziemlich niedriges Molekulargewicht ( $\approx 1000$ ) und wird bei 130°C versponnen. Die Vernetzung ist eine langsame Reaktion, die bei 100 bis 150°C einige Stunden dauert. Das gelbfarbige Produkt hat eine Festigkeit von etwa 0,2 N/tex. Der LOI-Wert beträgt 0,35.

#### Chelatpolymere

Die Chelatpolymeren bilden eine neue Klasse, die in den vergangenen Jahren in dem Akzo-Labor in Obernburg ausführlich studiert worden sind, u.a. von meinen Mitarbeitern Dr. D. Frank, Dr. H. Grotjahn und Dr. W. Dietrich.

\* Dieser Zusammenhang gilt nicht für halogenhaltige Polymere, da Halogen gerade in der Gasphase wirksam ist (Halogenatome unterbrechen die «Kette» der Verbrennungsreaktion).

Die meisten Erfahrungen hat man mit Poly(terephthaloxyalsäure-bis-amidrazon) gemacht, das in Form einiger Metallchelate eine außerordentlich gute Flammwidrigkeit besitzt. Dieses Produkt wird jetzt in Versuchsproduktion unter dem Namen Enkatherm® hergestellt. Der Herstellungsweg ist in Abb.13 wiedergegeben. Oxamidrazon, das Reaktionsprodukt von Dicyan und Hydrazin, wird mit Terephthaloylchlorid, entweder in Lösung oder über Grenzflächenkondensation, polykondensiert. Das Polymere (PTO) löst sich in wässrigem Alkali und kann in einem sauren Spinnbad versponnen werden.

Die Fasern können in einem zweiten Bad mit Metallsalzen chelatiert werden, wobei eine erhebliche Farbvertiefung auftritt.

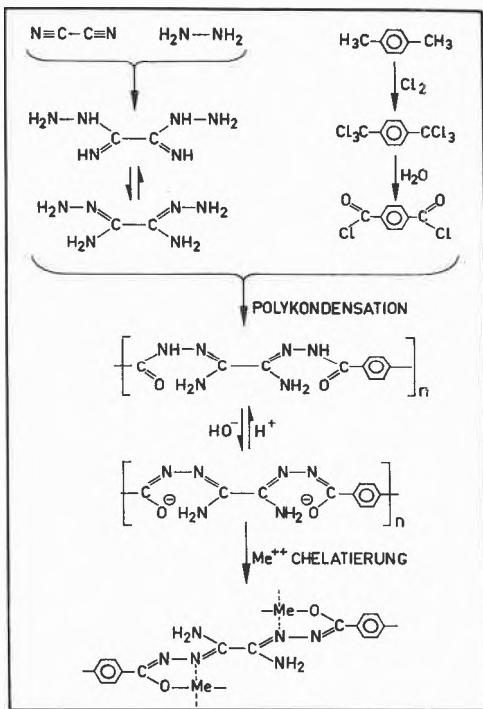
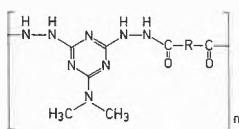


Abb. 13. Herstellung von Enkatherm®

Die Chelate der schweren Metalle lassen sich nur mit Mineralsäuren auswaschen. Abhängig vom Metallatom im Chelat, variiert der LOI-Wert von 0,3 bis 0,6. Das Produkt hat eine Festigkeit von etwa 0,3 N/tex und hat in textiler Form einen wollähnlichen Griff. Auch die Feuchtigkeitsabsorption läßt sich mit der von Wolle vergleichen (etwa 13% Absorption bei 65% R.F.). Bei der Verbrennung verkohlt das Produkt, ohne zu entflammen.

Außer PTO wurden auch andere chelatbildende Polymere hergestellt, u. a. Polyacylhydrazinotriazine:

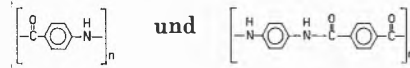


Dieses Polymere ist farblos und kann mit Metallen wie Zink chelatiert werden.

#### 5.4 Polymere mit extremer Steifigkeit

Es gibt nur zwei organische Fasermaterialien, die eine solche Steifigkeit besitzen, daß sie mit Filamenten aus Glas und Stahl konkurrieren können, nämlich:

1. Die vollaromatischen Polyamide vom *para-para*-Typ:



Diese Klasse von Verbindungen wurde schon besprochen.

2. Die teilweise graphitisierte Kohlenstoff-Faser.

Jedes carbonisierbare Polymere kann als Ausgangs-

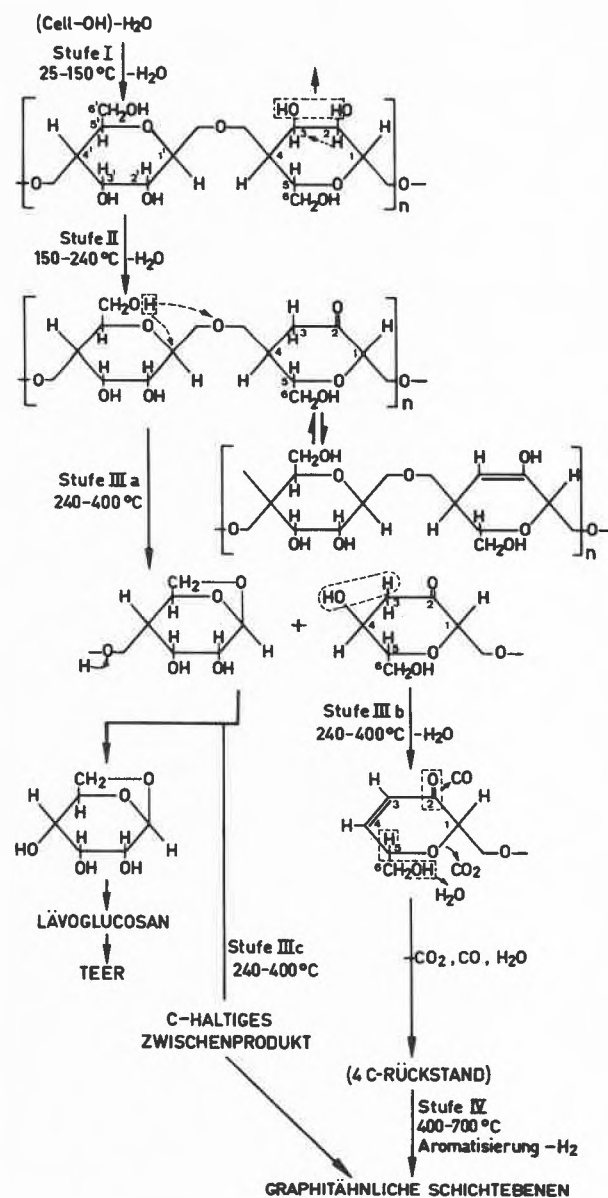


Abb. 14. Mechanismus der pyrolytischen Umsetzung von Cellulose in Kohlenstoff (nach Tang und Bacon)

material dienen. Zum Beispiel wurde kürzlich die Herstellung aus der schon behandelten Kynol®-Faser beschrieben. Auch aus Enkatherm® läßt sich eine gute Kohlenstoff-Faser machen.

In der Praxis hat man bisher aber nur zwei Rohstoffe benutzt: Reyon (also Cellulose) und PAN (Polyacrylonitril), beide in Filamentform.

Der Chemismus der Umwandlung von Cellulose in Kohlenstoff ist in Abb.14 wiedergegeben. Das Herstellungsverfahren verläuft in einer Anzahl aufeinanderfolgender Erhitzungen auf immer höherem Temperaturniveau und unter Spannung.

Die Eigenschaften der Kohlenstoff-Faser wurden schon vorher erwähnt (s. auch Schrifttum).

## 6 Spezielle Herstellungsprinzipien durch verfahrenstechnische Gestaltung

Die Eigenschaften von Faserpolymeren lassen sich nicht nur durch die Chemie beeinflussen; von gleicher Bedeutung ist die verfahrenstechnische Gestaltung. Für die endgültigen Eigenschaften des textilen Endprodukts sind die hinzugefügten Eigenschaften von gleicher oder sogar von größerer Bedeutung als die Grundeigenschaften des chemischen Materials.

Die besonderen Herstellungsprinzipien dieser Kategorie zerfallen in zwei Klassen:

1. die thermisch-physikalische Gestaltung
  - a) Beeinflussung des Faserprofils
  - b) Beeinflussung der Textur (Kräuselung)
2. die physikalisch-mechanische Vermischung verschiedener Komponenten

### 1 a) Modifizierter Querschnitt

Im Prinzip haben die meisten gesponnenen Fasern einen runden Querschnitt. Die Natur gibt uns hier schöne Beispiele von Formgebung. Seide ist eine Faser mit dreieckigem Querschnitt (Abb.15), Baumwolle ist eine Hohlfaser (Abb.16).

Wolle ist, wie Horio entdeckte, eine Bikomponentenfaser mit Unterschied in wasserabsorbierendem Ver-

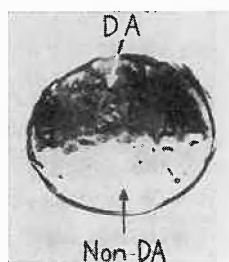


Abb. 17. Differenziell gefärbter Querschnitt einer Wollfaser (nach Horio)

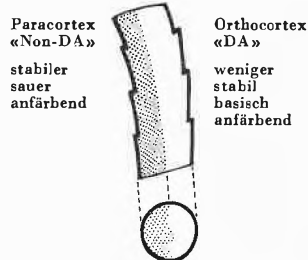


Abb.17a. Nomenklatur und Eigenschaften des asymmetrischen Kortex der Wollfaser

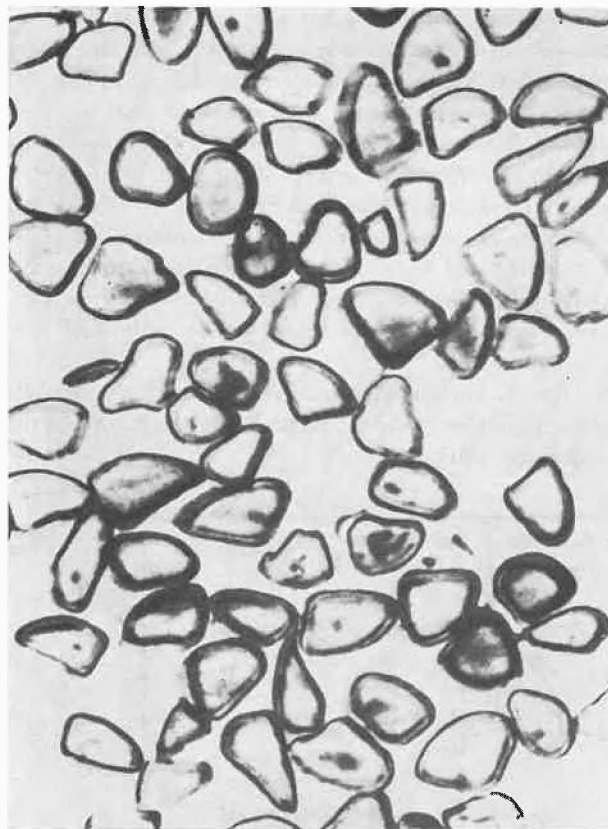


Abb. 15. Querschnitt von Seidenfasern

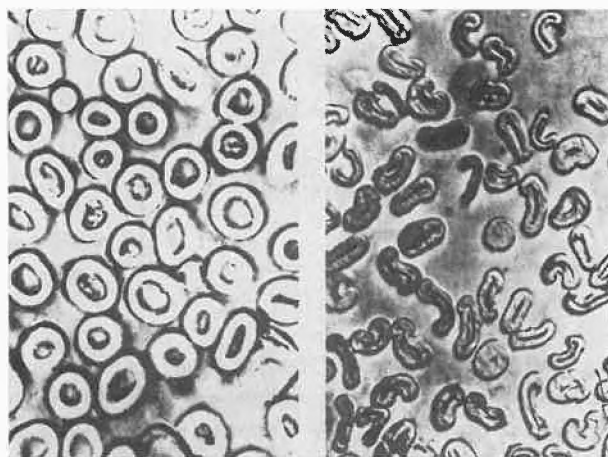


Abb. 16. Querschnitt von Baumwollfasern

mögen in beiden Hälften; außerdem ist Wolle durch ihre Schuppenstruktur charakteristisch (Abb.17).

Speziell dem Querschnitt verdankt Seide ihren Glanz, ihren Griff und ihr Rauschen; ihrem Bikomponentencharakter verdankt Wolle ihre Kräuselneigung und dieser Eigenschaft ihre Voluminösität.

Es ist gelungen, in den Chemiefasern viele dieser Kunststücke der Natur nachzuahmen (Abb.18, 19, 20).

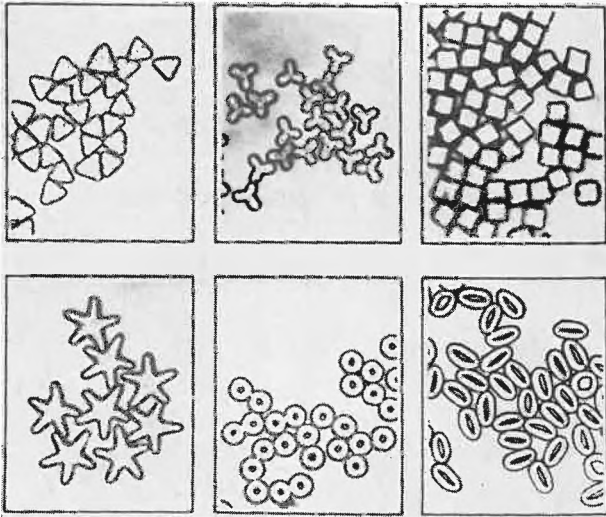


Abb. 18. Profilfasern

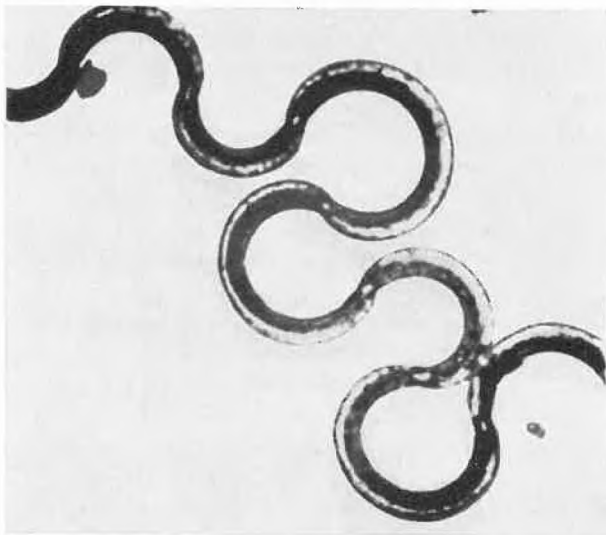
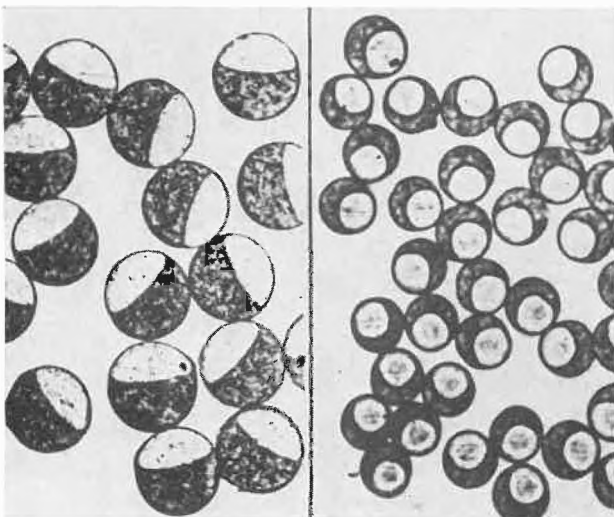


Abb. 19. Längsschnitt einer Bikomponenten-Acrylfaser



Querschnitt segmental

Querschnitt Haut-Kern

Abb. 20. Bikomponentengarn

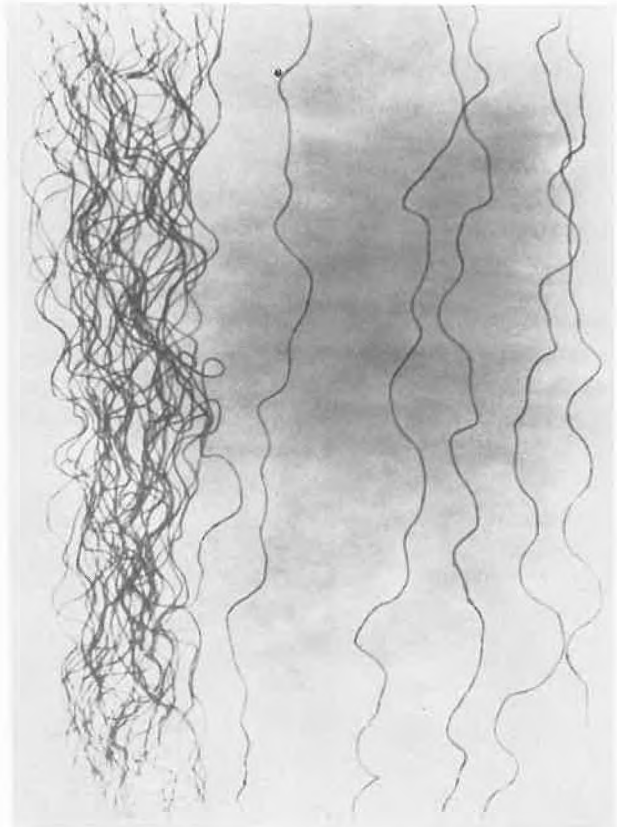


Abb. 21. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die Falschzwirn-Fixiertechnik

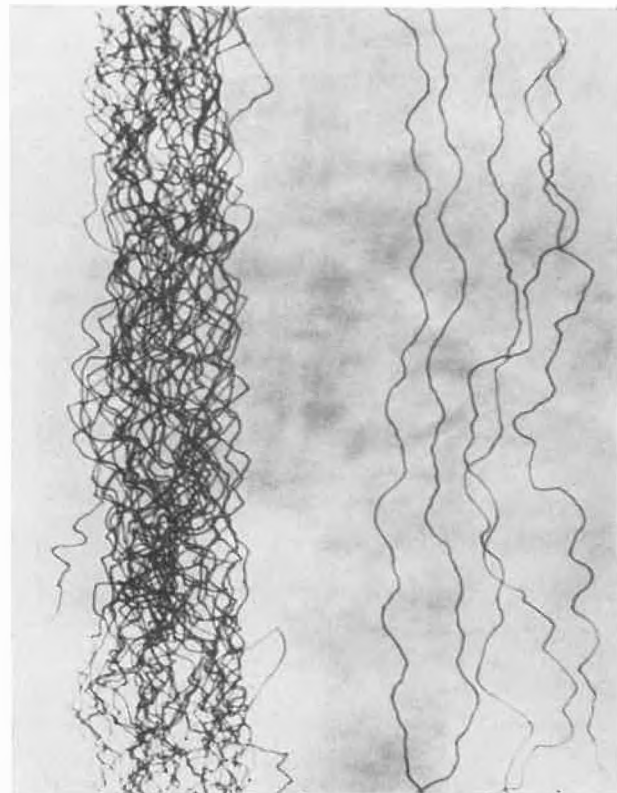


Abb. 22. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die Strauchkräusel-Technik

1 b) *Modifizierte Textur*

Durch ihren thermoplastischen Charakter besitzen die synthetischen Fasern die Eigenschaft, daß sie sich in einer Form fixieren lassen: sie können texturiert werden. Diese Bearbeitung kann mechanisch oder pneumatisch ausgeführt werden; viele Ausführungsformen sind inzwischen bekannt. Die Textur kann zweidimensional (wellenförmig) oder dreidimensional (spiralförmig, statistisch wellenförmig, gestaucht usw.) sein. Die Figuren 21 bis 23 geben hiervon Beispiele.

Man kann auch durch den schon genannten Bikomponentencharakter eine Texturierpotenz einbauen, und diese Potenz durch eine Nachbehandlung (Dämpfen, Erhitzen) zur Entwicklung bringen.

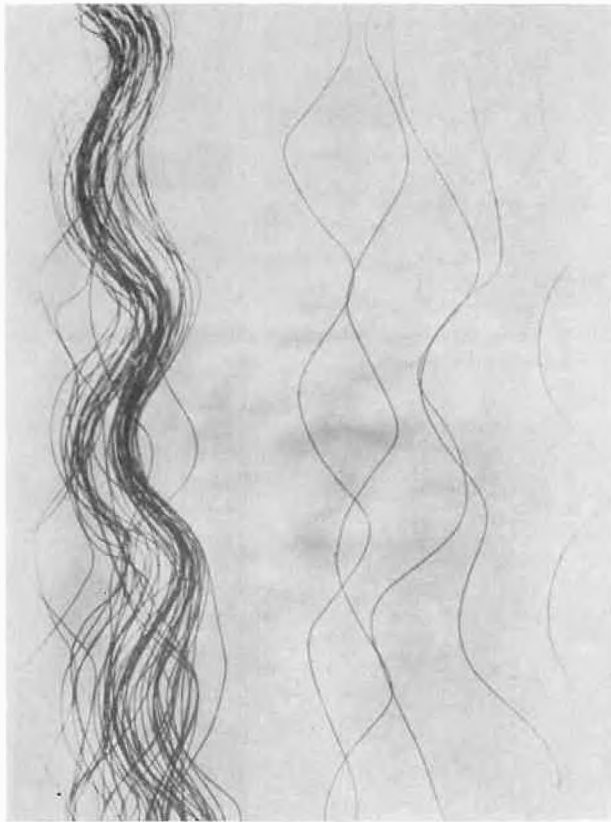


Abb. 23. Texturiertes Garn und separate Einzelfäden, erhalten durch die «Knit-Deknit»-Technik

2. *Mehrkomponentenaufbau*

Im Mehrkomponentenaufbau liegen noch große Möglichkeiten, weil eine Konstruktion von zwei Polymeren, oder von einem Polymeren mit einem Additiv, in einer Faser, einen zusätzlichen Freiheitsgrad bedeutet. Selbstverständlich ist die Spinntechnik komplizierter. Im allgemeinen braucht man zwei Extruder für die Zufuhr der Komponenten und eine spezielle, manchmal ziemlich komplizierte Spinn garnitur. Die Möglichkeiten sind in Abb. 24 gegeben.

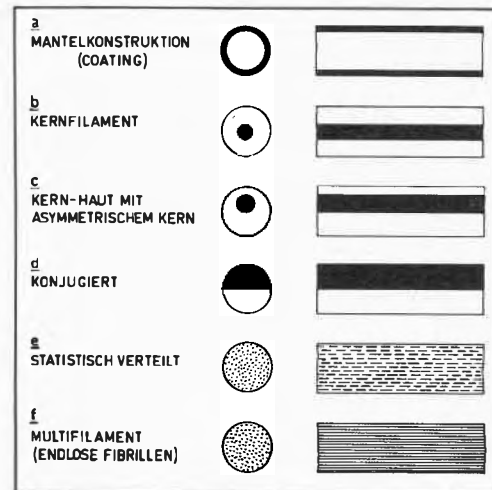


Abb. 24. Typen von Bikomponentenstrukturen

a und b sind für *antistatische* (nicht elektrisch aufladende) Garne von Bedeutung; die leitfähige Komponente kann als Mantel oder als Kerndraht angebracht sein.

c und d sind wichtig für das nachträgliche Auslösen der *Kräuselung* (z. B. durch Einwirkung von Dampf) durch die Schrumpfunterschiede.

e und f sind von Bedeutung, um eine Änderung des Moduls zu bewirken (unterschiedlicher Modul in Grundgefüge und Fibrillen).

e eignet sich besonders für das Verteilen von *flammschützenden* und *antistatischen* Zusatzmitteln.

f ist geeignet für das Spinnen von Garnen mit äußerst

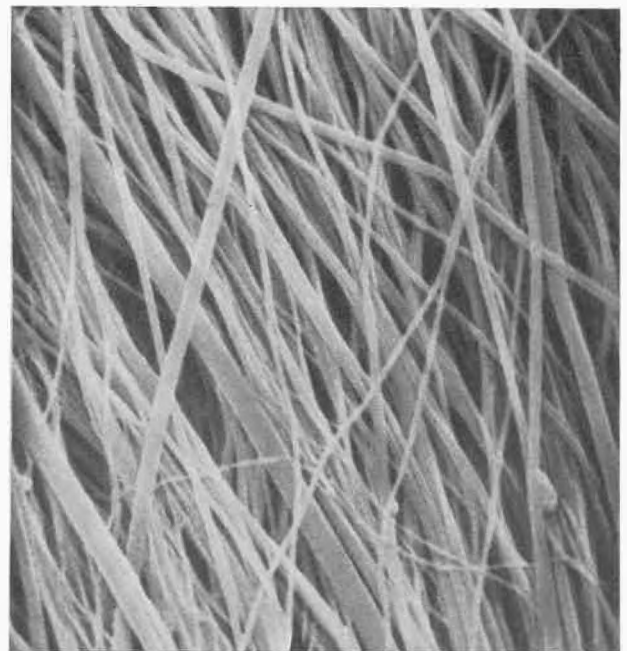


Abb. 25. Ultrafeine kontinuierliche Einzelfäden, erhalten aus kontinuierlichen multifibrillaren Garnen durch Lösen der Matrix (Vergrößerung 5000×; ein normaler Einzelfaden würde die ganze Bildfläche bedecken!)

feinen Elementartitern. In diesem Fall wird das Grundgefuge, in dem die Filamente eingebettet sind, nachher aufgelöst (Abb. 25).

Anfänglich war es besonders schwierig, zwei Komponenten nach einer der unter a bis f genannten Methoden anzuordnen, wenn die Viskositäten stark voneinander abwichen. Mein Mitarbeiter Dr. K. Ostertag vom Akzo-Labor Obernburg hat dafür eine spezielle Spinntechnik entwickelt, so daß wir jetzt imstande sind, auch niedermolekulare Komponenten (sogar niedrignschmelzende Metalle) auf die erwünschte Weise im Polymeren zu verteilen.

## 7 Schlußbemerkungen

Im Vorhergehenden haben wir klargestellt, daß die präparativen Aspekte der Faserpolymeren viel mehr als die chemischen Voraussetzungen umfassen. Obwohl die Zahl der echten Faserpolymeren durch den sehr spezifischen Komplex von Eigenschaften, welche ein Polymeres zum Faserpolymeren erheben können, beschränkt ist, dehnen sich die Untersuchungen über ein weites Feld aus: der Bereich umfaßt nämlich die Chemie der Monomeranfertigung, die Chemie der Polymerisation, die Verfahrenstechnik der Polymerisation und die Technik der Verspinnung und thermoplastischen Formgebung. Vor allem letzteres Gebiet ist durch die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Profil- und Texturbeherrschung und des Mehrkomponentenaufbaus besonders variiert.

Aber auch rein chemisch haben in den letzten fünfzehn Jahren sehr viele interessante Entwicklungen stattgefunden, wenn auch in dieser Periode keine revolutionären großen Fasern hinzugekommen sind. Synthetische Elastomerfasern, seidenartige Fasern, thermostabile und flammfeste Fasern sowie Fasern mit unerhört hoher Festigkeit und Steifigkeit wie die vollaromatischen Polyamide und die Kohlenstoff-Fasern, sind alles Stoffe, von denen wir 1955 noch kaum träumten. Und so wird es, trotz allen pessimistischen Voraussagungen, in den nächsten fünfzehn Jahren wohl weitergehen.

## Schriftum

- H. F. Mark, S. M. Atlas und E. Cernia (Editors), *Man Made Fibres: Science and Technology*, Vol. I bis III, Interscience Publishers, New York 1967/68.
- H. Lee, D. Stoffey und K. Nevith, *New Linear Polymers*, McGraw Hill Book Co., New York 1967.
- A. H. Frazer, *High Temperature Resistant Polymers*, Interscience Publishers, New York 1968.
- E. Behr, *Hochtemperaturbeständige Kunststoffe*, Verlag Hanser, München 1969.
- L. Preston (Editor), *High Temperature Resistant Fibres from Organic Polymers*, *Appl. Polym. Symp.* 9, Interscience Publishers, New York 1969.
- W. B. Black (Editor), *Symposium on High Modulus Wholly Aromatic Fibres*, *J. Macromol. Sci. Chem.* A7 (1973) 1.
- K. J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman & Hall, London 1973.
- D. W. van Krevelen, *New Developments in the Field of Flame-Resistant Fibres*, *Angew. Makromol. Chem.* 22 (1972) 133.

## Segmentierte Polyester-, Polyamid- und Polyimidpolyäther als potentielle Elastomerfasersysteme\*

Von H. Herlinger\*\*, P. Hirt, H. Schröer, W. Stehle, Ch. Nordschild, W. Denneler und H. Dolmetsch

Seit der großtechnischen Produktionsaufnahme der bereits klassischen Synthese vom Typ der Polyamide, Polyester und Polyacrylnitrile erfolgte die Entwicklung

neuer Synthesefasern vorwiegend in Richtung der Optimierung spezifischer Eigenschaften wie Elastomer- oder Hochmodulverhalten.

Die klassischen Synthesefasern bilden nach unseren heutigen Vorstellungen Zweiphasensysteme mit partiell amorphen und kristallinen Bezirken. Dabei sind die amorphen und kristallinen Bereiche mit Molekülkettensegmenten der gleichen Struktur besetzt.

Die Struktur der Zweiphasensysteme ist abhängig von der Neigung der Polymeren zur Kristallisation; die Kristallisationstendenz ihrerseits wiederum ist von einer

\* Autorenreferat des Vortrages

\*\* Prof. Dr. H. Herlinger  
Direktor des Instituts für Chemiefasern  
Universität Stuttgart  
Ulmer Straße 227  
D-7 Stuttgart 60-Wangen

Tendenz zu einer Molekülvororientierung abhängig. Hierbei spielt die energetische Wechselwirkung der Molekülbaugruppen eine besondere Rolle.

Eine hohe Wechselwirkungsenergie der einzelnen Baugruppen entlang der gesamten Polymerkette, möglichst noch in engem Abstand und in regelmäßiger Verteilung, verbunden mit einer hohen Symmetrie und konformativer Starrheit der Polymerkette, liefert Faserpolymere mit extrem hohem Modul. Ein typisches Beispiel ist das Poly-*p*-phenylen-terephthalamid.

Anders wird die Situation, wenn durch gezielte Synthese in der amorphen und kristallinen Phase verschiedene Baugruppen mit unterschiedlichen Polymergrundeigenschaften kombiniert werden.

Die Realisierung derartiger Zweiphasensysteme kann nach verschiedenen Aufbauprinzipien erfolgen:

- a) in den Blockpolymeren sind die phasenbildenden Baugruppen in «regelmäßiger» Verteilung angeordnet,
- b) die phasenbildenden Baugruppen befinden sich in «statistischer» Anordnung.

Nach den Vorstellungen von Bonart<sup>1</sup> über die Zweiphasenstruktur von Polyurethanelastomeren bilden die Aromatensegmente Schichtgitterstrukturen.

Aufgrund des Bauprinzips liegen in den Polyurethanen wenig übersichtliche stereochemische Verhältnisse vor, so daß zur Klärung prinzipieller Fragen stereochemisch einheitlichere Systeme entwickelt wurden.

Hierzu wurden  $\alpha, \omega$ -Diole,  $\alpha, \omega$ -Hydroxy-polybutylenäther oder aliphatische  $\alpha, \omega$ -Hydroxypolyester mit aromatischen Nitrocarbonsäurechloriden oder aromatischen Nitro-isocyanaten umgesetzt und zu den entsprechenden  $\alpha, \omega$ -Bis-amino-verbindungen hydriert. Diese Bis-amino-verbindungen können in Lösungspolykondensationsverfahren mit Isophthal- oder Terephthalsäuredichlorid zu elastomerefaserbildenden Polymeren polykondensiert werden.

Im Rahmen einer größeren Studie interessierten die Fragen:

1. Wie groß müssen die Molekülgruppenabstände zwischen den parakristallinen Schichten ausbildenden Aromatenblöcken sein, um eine bestimmte vorgegebene reversible Dehnung im Fasersystem zu erzielen?
2. Wie groß muß die optimale Wechselwirkungsenergie dieser Gruppierungen sein?
3. Durch welche Energieparameter im makroskopischen und mikroskopischen Bereich wird die Ausbildung von Zweiphasensystemen beschrieben?

Die Anwendung der Scott-Hildebrandschen Löslichkeitstheorie gestattet die Berechnung einer molaren Überschußenthalpie für die getrennten Baugruppen des Polymers nach der Formel

$$\Delta G^E = 0,5 \left[ \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 + RT \ln \varphi_1 \cdot \varphi_2 \right],$$

dabei sind  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Volumenbrüche und  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die Löslichkeitsparameter, die ihrerseits

$\sqrt{\frac{\text{Kohäsionsenergie}}{\text{Molvolumen}}}$  entsprechen.

Je höher diese theoretische Überschußenthalpie, um so größer ist die Neigung zur Ausbildung eines Zweiphasensystems.

Trotz aller theoretischer Vorbehalte kann festgestellt werden, daß der Entmischungsvorgang der beiden Phasen durch deren Molvolumen und die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter und damit durch die Differenz der Kohäsionsenergiedichte bestimmt wird.

Die bisher für lineare Elastomersysteme angewandte Beschreibung als segmentierte Polymere mit «Hart- und Weichsegmenten», die letztlich aus dem Schmelzverhalten der Polymeren abgeleitet wurde, findet durch die Beschreibung der Systeme mit Segmenten unterschiedlicher Kohäsionsenergiedichte einen plausibleren physikalischen Hintergrund.

Die stereochemische Betrachtung der synthetisierten Elastomeren ergab, daß die Polyäthersegmentlängen deutlich größer sein müssen als die Aromatensegmentlänge, damit ausreichende Phasentrennung erfolgt.

Im Falle kurzer aliphatischer Kettenglieder sind diese in eine Matrix hoher Kohäsionsenergiedichte eingebettet; bei langen aliphatischen Zwischengliedern erfolgt eine Phasenumkehr, die konformativ starren Aromatensegmente sind in eine Matrix niedriger Kohäsionsenergiedichte eingelagert.

Mit steigender Länge der Polyäthersegmente verringert sich die bleibende Dehnung der entsprechenden Elastomerefasern.

Nach Färbung mit Chromkomplexfarbstoffen kann an dünnen Folien mit Hilfe der Durchstrahlungselektronenmikroskopie die Zweiphasenstruktur sichtbar gemacht und in ihren Dimensionen ausgemessen werden.

Segmentierte Polymere des obengenannten Typs sind aufgrund ihrer Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in polaren Lösungsmitteln löslich und können nach Naßspinnverfahren versponnen werden. Aufgrund der skizzierten thermodynamischen Grundbedingungen sind jedoch auch wasserstoffbrückenbindungsfreie segmentierte Polymere zur Ausbildung von Zweiphasensystemen fähig.

Hierzu wurden regelmäßig aufgebaute Polyätherester der Diphenyloxadiazoldicarbonsäure sowie auf der Basis der Bis-trimellitimid-dicarbonsäuren und der Pyromellitimid-bis-carbonsäureester dargestellt und nach Schmelzspinnverfahren versponnen und zu Elastomerefasern verstreckt.

Zur Herstellung schmelzspinnbarer elastomerer Polyester eignet sich auch ein statistisch segmentiertes Polybutylenätherbutylenterephthalat oder ein polybutylenäthermodifiziertes Polyäthylenterephthalat.

<sup>1</sup> R. Bonart, L. Morbitzer und G. Hentze, *J. Macromol. Sci.-Phys. B3* (1969) 337.





## Chemische Fasereigenschaften – Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport

Von W. Albrecht\*

Textiltechnisches Institut der Enka Glanzstoff AG, Wuppertal

### Summary

Body comfort and ease of care are two of the properties associated with modern textiles. Body comfort is a complex magnitude. Moisture absorption takes place between the fibres and in the fibre itself. What is much more important, however, is the release of moisture, which is effected by the filaments of the textiles. That is why their construction and preservation is of great importance in the manufacture and care of textiles. The correlations between the various factors involved are demonstrated by selected test series with different fibres and yarn constructions. From these it becomes clear that certain experiences with specific fibres are not necessarily applicable to other types as well and that for moisture release the construction of the textiles is more important than the moisture absorption capacity of the respective fibre.

### Einleitung

Die Textilwelt, von der die Menschen umgeben sind, wird, so weit es Bekleidungs- und Heimtextilien betrifft, weniger vom Verstand als vielmehr mit dem Gefühl wahrgenommen. Dies macht auch verständlich, daß überkommene Erfahrungen mit bestimmten Textilien leicht weitervererbt und sogar zu Forschungszielen werden, was besonders problematisch wird, wenn zwangsläufig vorgegebene Rohstoffeigenschaften zum Maßstab für den zu erarbeitenden Fortschritt werden. – Jahrtausende haben die Menschen gelehrt, Baumwolle, Wolle, Leinen und Seide rohstoffspezifisch zu verarbeiten und artikelspezifisch einzusetzen. Mit der Aufnahme der Produktion der Chemiefasern ab 1900 war es zunächst selbstverständlich, ihre kleinen Mengen so einzusetzen, wie es für die verschiedenen Naturfasern üblich war. Seit einigen Jahren aber ist nun allein von der Produktionshöhe her die Eigenständigkeit der Chemiefasern gewährleistet, was zwangsläufig dazu führen muß, daß die chemiefaserspezifischen Eigenschaften ihre Weiterverarbeitung und den Einsatz in den

Textilien bestimmen werden. Dies führt wiederum zu interessanten Aufgaben für die Polymerchemiker, Textiltechnologen und Textiliengestalter, nachdem ihnen heute die Polymerenchemie, der Maschinenbau und die Textilgestaltung bereits vielfältigste Voraussetzungen für ihre Arbeit zur Verfügung stellen, die sicher in der Zukunft noch vielfältiger werden. Um so wichtiger wird die Vorprüfung der anstrebenswerten Ziele und die Klärung der Frage, auf welcher Stufe des Textilgeschehens von der Faserproduktion bis zur Konfektion der Fertigtextilien die jeweils gewünschte Textileigenschaft am zweckmäßigsten eingestellt werden kann. Die anstrebenswerten Ziele für Bekleidungs- und Heimtextilien lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen:

- Preis
- Repräsentationswert sowie
- Gebrauchswert und Pflegeleichtigkeit

Dabei besitzt der Preis eine zentrale Bedeutung, während der Repräsentations- sowie Gebrauchswert und die Pflegeleichtigkeit von Textil zu Textil unterschiedlich hoch eingestuft werden. In Abb.1 wird nun versucht, die menschlichen Vorstellungen von Bekleidungs- und Heimtextilien zusammenzufassen. Dabei werden teilweise Ausdrücke benutzt, deren Wortinhalte für den Naturwissenschaftler nur schwer in konkrete Aufgaben zu transponieren sind.

Die in der Hauptgruppe «Repräsentationswert» enthaltene Eigenschaft «Komfort» ist bewußt mit einer Gabel versehen. Damit wird angedeutet, daß sie sich sehr komplex zusammensetzt. Dies trifft sicher auch für die meisten anderen angeführten Eigenschaften zu. Abb.2 führt nun schon näher an die gestellte Frage heran und grenzt den Tragekomfort vom Pflegekomfort ab. Sie macht aber auch sichtbar, daß das eigentliche Thema dieser Arbeit wiederum nur einen Teil des Bekleidungskomforts erfaßt, der vielfältig von anderen Einflußgrößen mehr oder minder deutlich mitgestaltet wird. Aus dieser Erkenntnis folgt zwangsläufig die Frage

\* Dr. Wilhelm Albrecht  
Falkenberg 55  
D-56 Wuppertal 1

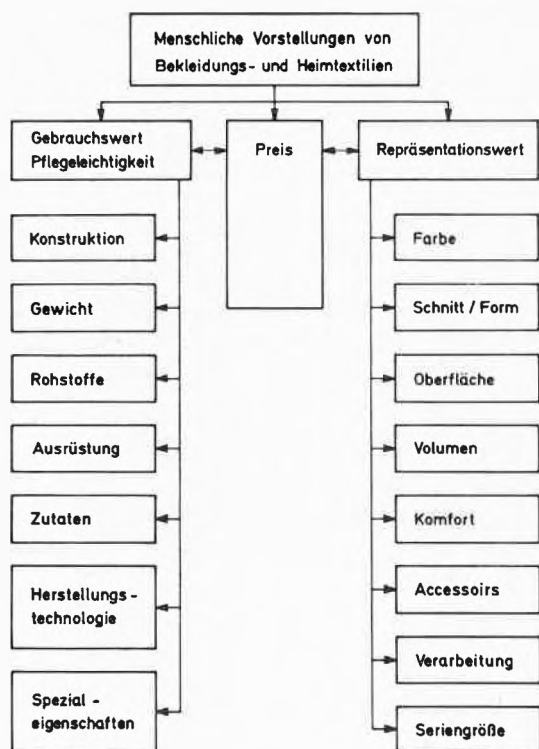


Abb.1. Zusammenhang zwischen den Vorstellungen der Menschen von Bekleidungs- und Heimtextilien und ihren Eigenschaften

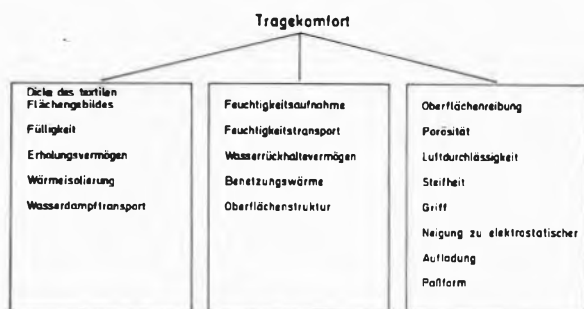


Abb.2. Den Tragekomfort von Bekleidungstextilien bestimmende Faktoren

nach einer Wertung der den Tragekomfort beeinflussenden Textileigenschaften.

Sie zu stellen, bedeutet also auch gleichzeitig das Suchen nach der oder den Produktionsstufen, in denen der Tragekomfort beeinflußt wird, und macht deutlich, daß z. B. die Polymerchemie nur ein Schritt auf dem Weg der Lösungsmöglichkeiten ist. Welche Rolle ihm zukommt, soll nun im einzelnen untersucht werden.

### Definitionen

Bei der Behandlung der Begriffe Feuchtigkeitsaufnahme, Feuchtigkeitstransport und Wasserrückhaltever-

mögen von Textilien werden die eingesetzten Fasern oft als

- hydrophob oder hydrophil bzw.
- hygroskopisch

bezeichnet. Dabei werden diese Eigenschaftswörter nur selten eindeutig gesetzt und wird kaum beachtet, daß die Wörter hydrophob und hydrophil Elemente des Aufbaus der jeweiligen Substanz beschreiben. Hygroskopisch dagegen ist ein Stoff, der in der Lage ist, eine angemessene Menge Wasser aufzunehmen. Diese Wasseraufnahme kann durch die chemischen Eigenschaften des Stoffes bedingt sein und/oder lediglich in seinen Hohlräumen erfolgen. - Somit sind z. B. Polypropylen-vollfasern hydrophob und nicht hygroskopisch, herkömmliche Polyesterfasern hydrophil, aber auch nicht hygroskopisch, und Viscosefasern hydrophil und hygroskopisch.

Die praktischen Auswirkungen dieser Definition zeigen die Abbildungen 3 bis 5. Sie gestatten auch bereits eine gewisse Wertung der genannten Eigenschaftswörter für Bekleidungstextilien. - Mit Abb.3 wird eine allgemein bekannte Erfahrung wiedergegeben. Sie zeigt zwei etwa gleich große Stücke Würfel- und Kandiszucker, die 10 sec etwa 2 mm tief in blaue Tinte getaucht wurden. Die zweifellos hydrophilen Zuckerstückchen verhalten sich in der Testzeit hinsichtlich ihrer Hygroskopizität sehr verschieden.

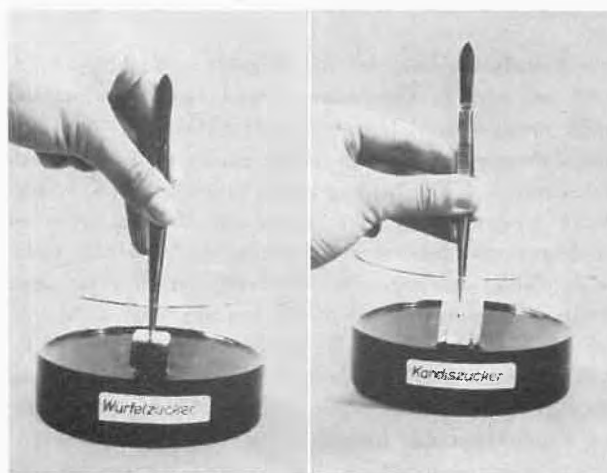


Abb.3. Das Verhalten von Würfel- und Kandiszucker in wäßrigen Flüssigkeiten

Im Würfelzucker ist die Tinte fast bis zum oberen Rand und am Kandiszucker nur geringfügig gestiegen. Darüber hinaus ist - wie nicht anders zu erwarten - in den Kapillaren des Kandiszuckerstückchens noch ein Emporsteigen der Tinte zu beobachten.

Die Übertragung dieses einfachen Versuches in die Textilwelt gibt Abb.4 wieder. Sie zeigt ein rohweißes

texturiertes Filamentgarn aus hydrophilem, aber sicher von der Substanz her nicht hygroskopischem Polyester, das ebenfalls in blaue Tinte eintaucht.

Das «Hochklettern» der Flüssigkeit ist ebenso zu erkennen wie der sich zwangsläufig ausbildende Flüssigkeitskegel am Fuß des texturierten Filamentgarnes.



Abb. 4  
Aufsteigende Flüssigkeit in einem texturierten PES-Garn

Der dritte Basisversuch wird in Abb. 5 beschrieben. Zu ihrer Herstellung wurden Mischgarne aus Polyester-

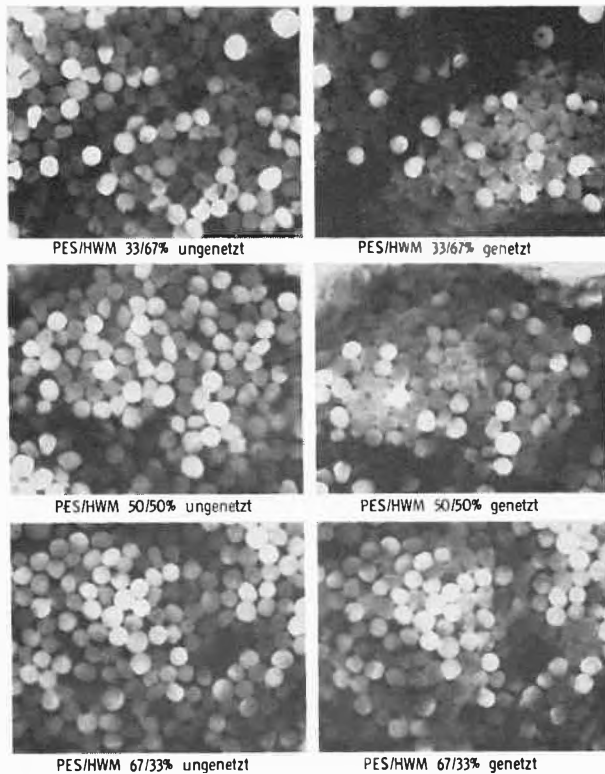


Abb. 5. Querschnittsaufnahmen von ungenetzten (links) und genetzten (rechts) Polyester/HWM-Mischgarnen unterschiedlicher Zusammensetzung

und cellulosischen Modal-Spinnfasern in wechselnder Zusammensetzung durch eine Lochplatte gezogen, oben exakt mit der Plattenoberfläche abgeschnitten und unten ein kleines Pinselchen von 0,5 mm unter der Platte stehengelassen. Im Mikroskop wurde dann das jeweilige Bild aufgenommen. Eine Auswahl dieser Bilder enthält der linke Teil der Abb. 5.

Dann wurden dieselben Faserschnitte mit der gleichen Menge rot angefärbten Wassers mit einer Pipette von unten genetzt und die sich dann einstellenden Querschnittsbilder erneut fotografiert. Die nunmehr gewonnenen Bilder zeigt die rechte Seite der Abb. 5. In den linken Bildern sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern gut zu erkennen. Sie sind ungleichmäßig verteilt und auch ungleichmäßig groß. Insgesamt gesehen aber ist das Porenvolumen in den verschiedenen Garnen etwa gleich groß. Gänzlich anders sind die Verhältnisse bei den Bildern von den genetzten Garnen. Bei ihnen ist festzustellen, daß mit steigendem Anteil cellulosischer Fasern das Porenvolumen abnimmt und sogar Deformationen der Faserquerschnitte durch die Quellung eintreten.

Werden die bisher getroffenen Feststellungen zusammengefaßt, so ergibt sich:

- die Wasseraufnahme erfolgt bevorzugt in dafür geeigneten Hohlräumen, die Fasersubstanz spielt dabei absolut und relativ nur eine untergeordnete Rolle,
- der Feuchtigkeitstransport findet ebenfalls stark bevorzugt in den von den einzelnen Fasern gebildeten Zwischenräumen statt, und
- es entsteht der Verdacht, daß hygroskopische Fasern durch ihre Quellung von einer Grenze an die Wasseraufnahme in Textilien behindern und den Feuchtigkeitstransport nahezu unmöglich machen.

Zur Definition der für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wichtigen Begriffe gelten folgende Erläuterungen:

- Unter Feuchtigkeitsaufnahme wird der nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Faser und Feuchtigkeit des Normklimas ( $20 \pm 2^\circ\text{C}/65 \pm 2\%$  rel. LF) ermittelbare Gehalt an Wasser an und in den Fasern verstanden.
- Unter Wasserrückhaltevermögen versteht man die Fähigkeit irgendeines Textilproduktes, eine bestimmte Wassermenge nach einem definierten Schleuderprozeß zurückzuhalten. Es werden dabei das Gewicht der Wassermenge, die das Textilgut nach dem Schleuderprozeß zurückhält, zum Gewicht des dem Normklima angeglichenen Fasergutes ins Verhältnis gesetzt.
- Die Steighöhe ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der Wasser in textilen Flächengebilden entgegen der Schwerkraft transportiert wird (DIN 53 924). Für bestimmte Untersuchungen wurde die DIN-Vorschrift geringfügig abgewandelt.

– Das Wasseraufnahmevermögen in % ist diejenige Wassermenge, die ein dem Normklima angeglichenes textiles Flächengebilde bei Lagerung in Wasser entsprechend DIN 53923 aufnimmt.

**Weitere Versuche**

Nachdem aber gerade in den letzten Monaten in der Literatur immer wieder Berichte über synthetische, hygroskopische Chemiefasern erschienen sind und Diskussionen über ihren Einsatz geführt wurden, erschien es zweckmäßig, weitere Untersuchungen anzustellen. Dabei galt es dann nicht nur, den Zusammenhang zwischen der Feuchtigkeitsaufnahme der Fasern und der Wasseraufnahme von Textilien zu ermitteln, sondern auch festzustellen, welche Faser- und Textileigenschaften besonders zu beachten sind, wenn die Feuchtigkeitsaufnahme, das Wasserrückhaltevermögen und der Wassertransport für den Träger der Textilien optimal sein sollen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungsreihen gestatten erst zu erkennen, ob es sinnvoll ist, ein spezielles Polymer zu schaffen und damit den zwangsläufig vorgegebenen Eigenschaften der Naturfasern nachzustreben, oder ob es sinnvoller ist, die Textilien chemiefaser-spezifisch zu konstruieren.

Die in die Versuche einbezogenen Fasern und Garne enthält Abb. 6. Aus ihr ist zu erkennen, daß verschiedene Faserarten und Fasertypen sowie Fasermischungen in unterschiedlicher Garnstruktur eingesetzt wurden.

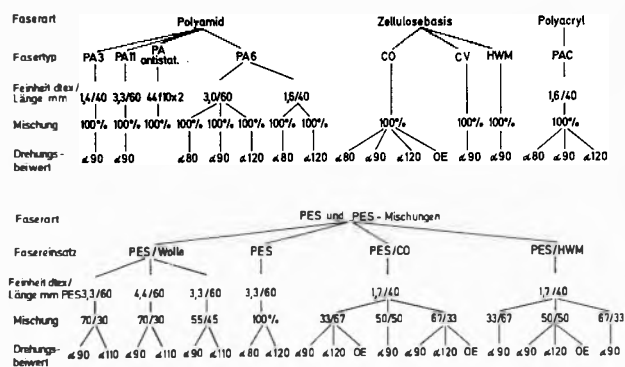


Abb. 6. Versuchsweise eingesetzte Fasern und Garne

Der angegebene Drehungsbeiwert  $\alpha$  ist eine Maßzahl für die Anzahl Drehungen, die auf dem Garn sind. Sie sind nicht nur mitbestimmend für die physikalischen Eigenschaften der Garne – z. B. die Festigkeit –, sondern legen auch das Porenvolumen und damit die Zahl und Größe der Kapillaren im Garn fest. Je höher der  $\alpha$ -Wert ist, um so mehr ist das Garn gedreht. – In den allermeisten Fällen werden heute die Spinnfasergarne auf sogenannten Ringspinnmaschinen hergestellt. Daneben nimmt die Rotor-Spinnerei (auch OE-Spinnerei genannt) schnell an Bedeutung zu. Nachdem diese Technologie der Spinn-

asergarnherstellung zu einer vom konventionellen stark abweichenden Garnstruktur (Abb. 7) führt, wurde sie vergleichsweise auch berücksichtigt und im Versuchsplan mit OE gekennzeichnet.

Wie Abb. 7 zeigt, besitzt das Ringgarn eine relativ gleichmäßig gedrehte Struktur und das OE-Garn einen ungleichmäßigeren lockeren Aufbau, der auch stets zu einem höheren Porenvolumen als bei Ringgarnen führt.

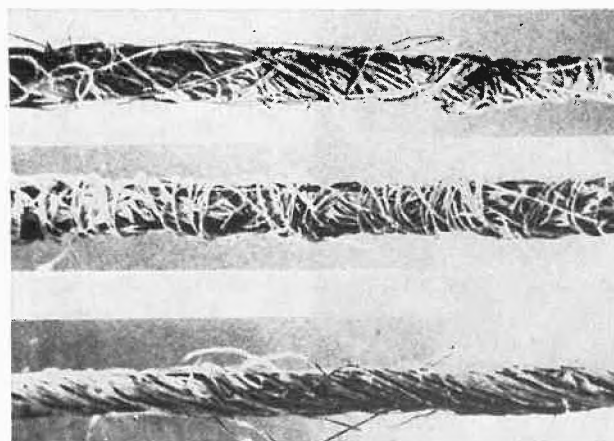


Abb. 7. Stereoscan-Aufnahmen von OE-Garnen (oben) und einem Ringspinn garn (unten)

**Prüfung der einzelnen Faserarten**

Zunächst wurden nun die einzelnen Faserarten im Anlieferungszustand auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Damit wurde die Voraussetzung für ganz spezifische Rückschlüsse und möglicherweise auszustellende Untersuchungen geschaffen. Aus den sehr umfangreichen Testergebnissen sind nach ihrer Diskussion nur das Wasserrückhaltevermögen und die Feuchtigkeitsaufnahme in Abb. 8 wiedergegeben.

Faserart bzw. Fasertyp	Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Feuchtigkeitsaufnahme bei 20°C, 65% rel. Luftfeucht. %
PA 3	dtes 1,4 / 40	22,1	7,7
PA 11	dtes 3,3 / 60	6,5	1,6
PA 6	dtes 3,0 / 60	12,8	5,4
PA 6	dtes 1,6 / 40	11,8	5,4
DIOLEN III (PES)	dtes 1,7 / 40	2,8	0,7
Acritel (PAC)	dtes 1,6 / 40	6,9	2,0
COLVERAD (HWM)	dtes 1,7 / 40	67,9	15,1
Baumwolle Peru languis	dtes 1,8 - 2,0 / 40	7,5	47,5

Abb. 8. Wasserrückhaltevermögen und Feuchtigkeitsaufnahme von verschiedenen Faserarten und -typen

Die Werte weisen von Faserart zu Faserart deutliche Unterschiede auf, und zwischen den beiden Prüfungen

ist keine ausreichende Korrelation vorhanden. Hieraus allein läßt sich schon schließen, daß die oft zitierte Feuchtigkeitsaufnahme von Fasern auf keinen Fall allein eine Aussage über das Verhalten von Textilien gegenüber Feuchtigkeit gestattet.

**Prüfungen von Spinnfasergarnen**

Um den Textilrealitäten näher zu kommen, wurden die in Abb.6 angegebenen Garne in der Feinheit 250 dtex (Nm 40) ausgesponnen und dann ebenfalls vielfältigst geprüft. Abb.9 enthält die Zusammenstellung der Werte für das Wasserrückhaltevermögen, die Wasseraufnahme und die Steighöhe der substanzeinheitlichen Synthesefasergarne im Zustand, wie sie der Weiterverarbeitung angeliefert werden.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen	Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Wasseraufnahme % in destilliertem Wasser	Steighöhe in mm nach DIN 53924 nach 1 Std
100% PA 3 dtex 1,4/40	α 90	24,3	254,0	109,0
100% PA 11 dtex 3,3/60	α 90	7,9	212,6	74,0
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 80	12,1	246,6	79,0
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 90	12,3	235,9	54,5
100% PA 6 dtex 3,0/60	α 120	12,1	218,9	40,5
100% PA 6 dtex 1,6/40	α 80	12,3	258,1	126,0
100% PA 6 dtex 1,6/40	α 120	11,9	216,5	97,0
100% PA Filament antistat dtex 44 f10 x 2 S300				49,5
100% PA Filament antistat dtex 44 f10 x 2 S400				36,5
100% PAC dtex 1,6/40	α 80	8,7	259,1	62,5
100% PAC dtex 1,6/40	α 120	9,0	242,3	37,5

Abb. 9. Wasserrückhaltevermögen, Wasseraufnahme und Steighöhe von verschiedenen Garnen

Das Wasserrückhaltevermögen der Garne korrespondiert offensichtlich mit dem Wasserrückhaltevermögen der Fasern (Abb.8) und ist nur geringfügig abhängig von der Faserfeinheit und der Garndrehung. – Die Wasseraufnahme der Garne dagegen ist deutlich drehungsabhängig und feststellbar abhängig von der Feinheit der eingesetzten Faser. Dabei deckt der Drehungseinfluß bei den Garnen aus Polyamid-6-Fasern 3,0/60 und 1,6/40 dtex/mm den ganzen Raum PA 3 zu PA 11, deren Unterschied in der Feuchtigkeitsaufnahme mit 6,1% (Abb.8) ganz beachtlich war, und den Faserfeinheitseinfluß ab. Daß der Drehungseinfluß für Garne aus PAC geringer ist als für die mehr oder minder quellbaren

PA, war zu erwarten, nachdem die Feuchtigkeitsaufnahme der Fasern das Porenvolumen der Garne weniger beeinflusst. – Die Steighöhe von Wasser mit Netzmittel in den Garnen ist bevorzugt drehungsabhängig und zusätzlich abhängig von der Feinheit der eingesetzten Fasern. Mit diesen beiden Feinheitstufen läßt sich ein bei weitem größeres Spektrum abdecken als mit verschiedenartigen Polymeren.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen	Prüfung	Wasserrückhaltevermögen %	Wasseraufnahme %		Steighöhe in mm nach DIN 53924 nach 1 Std
			in destilliertem Wasser	in Nekalösung 1g/Nekal/11H <sub>2</sub> O	
33/67% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	α 90	29,9	30,3	125,9	0
33/67% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	α 120	31,0	31,4	99,0	0
33/67% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	OE	27,9	32,0	99,2	0
50/50% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	α 90	23,3	43,9	166,4	0
67/33% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	α 90	14,4	154,2	213,4	53,0
67/33% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	α 120	14,1	98,6	188,6	94,5
67/33% PES/CO DIOLEN 11/gekämmte Baumwolle	OE	15,3	77,7	214,7	41,5
33/67% PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	45,1	237,3		100,0
50/50% PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	33,5	239,3		104,5
50/50% PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 120	33,4	212,0		84,5
50/50% PES/HWM DIOLEN/COLVERA	OE	34,6	220,0		92,5
67/33% PES/HWM DIOLEN/COLVERA	α 90	23,5	210,8		83,0
100% gekämmte Baumwolle	α 80	47,4	37,1	82,5	0
100% gekämmte Baumwolle	α 90	46,9	29,0	73,6	0
100% gekämmte Baumwolle	α 120	45,0	27,4	51,0	0
100% gekämmte Baumwolle	OE	47,0	24,7	83,4	0
100% CV dtex 1,7/40	α 90	81,5	268,8		111,5
100% HWM dtex 1,7/40	α 90	67,3	247,5		103,0

Abb. 10. Wasserrückhaltevermögen, Wasseraufnahme und Steighöhe von verschiedenen Garnen aus und mit cellulosischen Fasern

Die entsprechende Zusammenstellung von Werten für Rohgarne aus und mit cellulosischen Fasern enthält Abb.10, wobei die Spalte Wasseraufnahme noch einmal unterteilt wurde, um den Einfluß von Netzmitteln sichtbar zu machen. – Das Wasserrückhaltevermögen für die PES/Baumwoll-Mischgarne ist deutlich abhängig von der Zusammensetzung, weniger von der Drehung, aber auch vom Garnaufbau. Dabei fällt auf, daß die OE-Garne, die überwiegend Baumwolle enthalten, gegenüber Ringgarnen ein niedrigeres Wasserrückhaltevermögen besitzen, während die OE-Garne mit niedrigem Baumwolgehalt zu einem gegenüber den entsprechenden Ringgarnen höheres Wasserrückhaltevermögen führen. Dies dürfte auf die sich durch die Feuchtigkeit ausbildende Garnstruktur zurückzuführen sein. Bei den Mischgarnen PES/HWM liegen die Werte für das Wasserrückhaltevermögen analog, jedoch auf einem höheren Niveau, nachdem die HWM-Fasern selbst ein deutlich höheres Wasserrückhaltevermögen besitzen. Auch der Wert für das 50/50% OE-Garn ordnet sich gut ein. – Die Werte für die reinen Baumwolle-, Viscose- und HWM-Garne entsprechen den Erfahrungen. Sie sind substanz- und aufbau-, aber auch etwas drehungsbedingt.

Die Ergebnisse der Prüfung der Wasseraufnahme werden teilweise überraschen. Sie sind substanz-, drehungs-, garnaufbau- und netzmittelabhängig. Insgesamt gesehen zeigen sie, daß das für die Wasseraufnahme zur Verfügung stehende Porenvolumen und die Netzfähigkeit

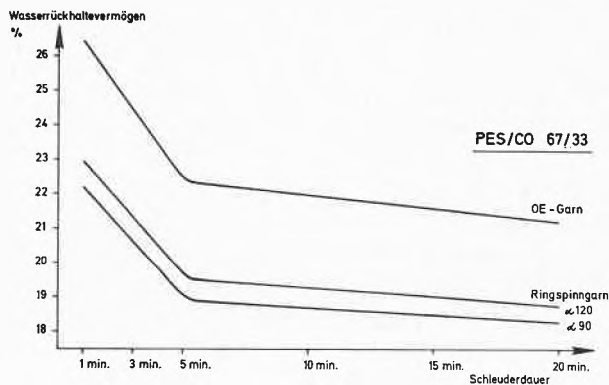


Abb.11. Wasserrückhaltevermögen von Ring- und OE-Garnen in Abhängigkeit von der Schleuderdauer

der Faseroberflächen eine entscheidende Rolle spielen. Diese Feststellung wird durch die Werte für die Steighöhe bestätigt, die offensichtlich durch das Baumwollwachs stark beeinflusst werden. Diese Feststellung hat auch große Bedeutung für die textilen Endartikel. Um die Auswirkungen des Garnaufbaues noch exakter zu erfahren, wurde das Wasserrückhaltevermögen von Polyester/Baumwollgarnen 67/33 % von der Rotor- und Ringspinnmaschine in Abhängigkeit von der Schleuderdauer ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb.11 wiedergegeben. Die Kurven zeigen den deutlichen Einfluß des Garnaufbaues auf das Wasserrückhaltevermögen und, daß selbst nach längerem Schleu-

dern noch kein Ausgleich im Wasserrückhaltevermögen stattgefunden hat. Der Unterschied zwischen OE- und Ringgarn überzieht den Drehungseinfluß bei den Ringgarnen bei weitem. – Die Abweichung der Ergebnisse von Abb.10 ist auf den Umstand zurückzuführen, daß in diesem Fall die Feuchtigkeitsermittlungen stufenweise erfolgten.

**Einfluß des Färbeprozesses**

Nachdem die Garne nur in Ausnahmefällen im Rohzustand in den Fertigartikeln enthalten sind, wurden sie ihrer chemischen Eigenart entsprechend blindgefärbt und dann erneut geprüft. Die Blindfärbung, d.h. eine Färbung, bei der lediglich kein Farbstoff eingesetzt wurde, wurde gewählt, um die Untersuchungen nicht über ein bestimmtes Maß zu komplizieren. Die erhaltenen Ergebnisse für die Steighöhe sind in Abb.12 teilweise den schon weiter vorn mitgeteilten Befunden, die an den Rohgarnen ermittelt worden waren, gegenübergestellt. Dabei zeigt sich recht deutlich der Einfluß der Blindfärbung. Außerdem sind noch die Auswirkungen der Rohstoffzusammensetzung, des Garnaufbaues und der Garndrehung zu erkennen. Sie gestatten, den praktisch interessanten Spielraum für die Festlegung der zur Diskussion stehenden Textileigenschaften abzudecken.

Für die Herstellung der Garne eingesetzte Fasern und Drehungen	Prüfung	Steighöhe in mm nach 1 Std. an Material im	
		Rohzustand	blindgefärbt
100% PA3 dtex 1,4/40	Δ 90	109,0	97,5
100% PA11 dtex 3,3/60	Δ 90	74,0	0
100% PA 6 dtex 3,0/60	Δ 80	79,0	67,5
100% PA 6 dtex 3,0/60	Δ 90	54,5	68,0
100% PA 6 dtex 3,0/60	Δ 120	40,5	69,5
33/67 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	Δ 90	0	110,0
33/67 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	Δ 120	0	112,5
33/67 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	OE	0	119,0
67/33 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	Δ 90	53,0	117,5
67/33 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	Δ 120	94,5	93,5
67/33 PES/CO DIOLEN /gekämmte Baumwolle	OE	41,5	108,5
33/67 PES/HWM DIOLEN /COLVERA	Δ 90	100,0	83,0
50/50 PES/HWM DIOLEN /COLVERA	Δ 90	104,5	121,0
67/33 PES/HWM DIOLEN /COLVERA	Δ 90	83,0	110,0
100 % gekämmte Baumwolle	Δ 120	0	143,5
100 % gekämmte Baumwolle	OE	0	131,5
100 % HWM dtex 1,7/40	Δ 90	103,0	79,5
100 % PAC dtex 1,6/40	Δ 80	62,5	141,0

Abb.12. Steighöhe in mm von rohen und blindgefärbten Garnen

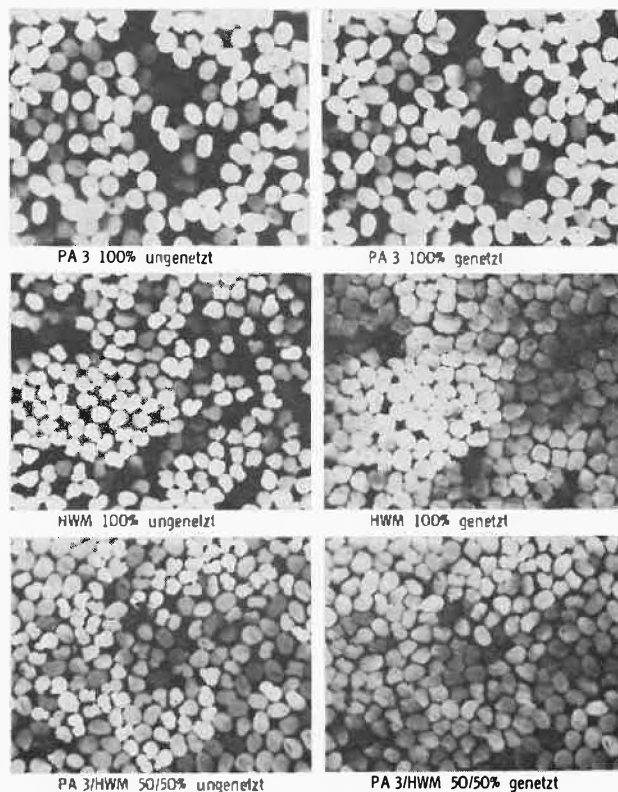


Abb.13. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus Polyamid 3, HWM und Mischung 50/50

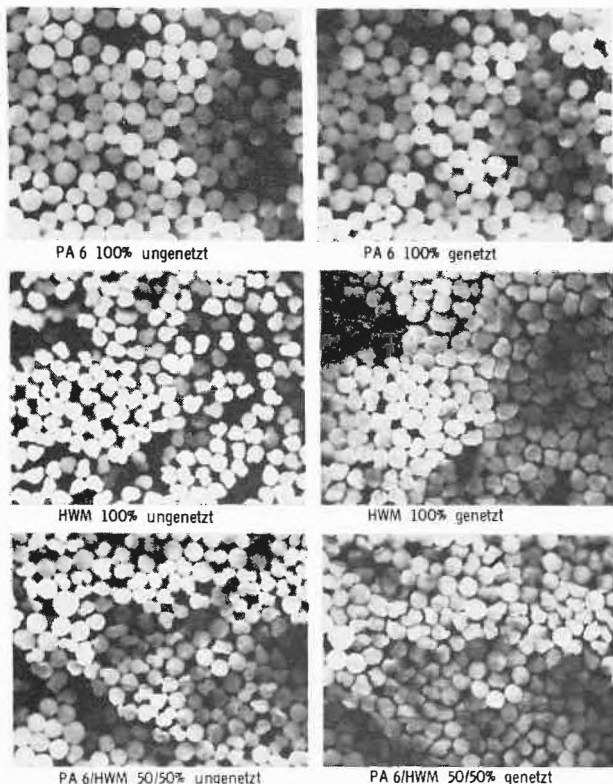


Abb.14. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus PA 6, HWM und Mischung 50/50 %

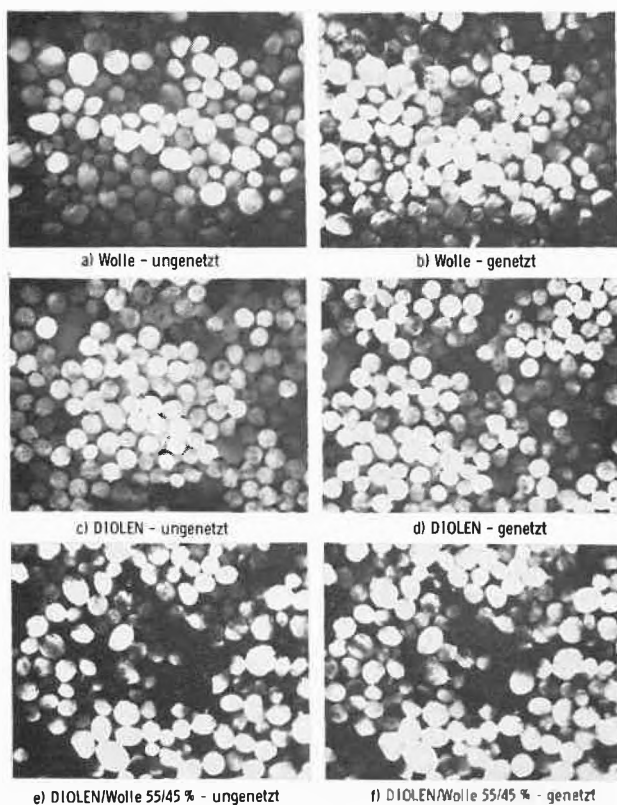


Abb.15. Querschnitte von ungenetzten und genetzten Garnen aus Wolle, Diolen und Mischung 55/45 %

Zur Bestätigung der bis hierher erarbeiteten Befunde wurden noch eine ganze Reihe von Garnquerschnitten in der eingangs beschriebenen Art und Weise von ungenetzten und dann genetzten Proben aufgenommen. Eine kleine Auswahl davon zeigen die Abbildungen 13 bis 16.

Abb.13 beschreibt die Verhältnisse bei Polyamid-3- und HMW-Garnen sowie Polyamid-3/HMW-Mischgarn. Die geringfügige Quellung der Polyamid 3 nach dem Netzen ist ebenso zu erkennen wie die starke bei HMW, wodurch die Verhältnisse für das Mischgarn ableitbar werden. Die optimale Wasseraufnahme und der gewünschte Wassertransport werden nun zur Konstruktionsaufgabe. Die Abbildungen 14 und 15 zeigen analoge Aufnahmen für PA 6, HWM und ein Mischgarn 50/50 % sowie Wolle, PES und ein Mischgarn 55/45 %.

**Untersuchungen an textilen Flächengebilden**

Die bisher behandelten Garne werden auf dem Wege zum Fertigtextil verwebt oder vermascht und meist noch veredelt. Diese Prozesse wirken sich selbstverständlich auch auf die Feuchtigkeitsaufnahme und den Feuchtigkeitstransport aus. Die Konstruktionsmöglichkeiten für textile Flächengebilde sind vielfältig. Ebenso liegen die Verhältnisse für die Veredlung. Deshalb können ihre Auswirkungen hier nur beispielhaft behandelt werden. Dabei werden die Konstruktion und auch der Veredlungszustand konstant gehalten.

Artikel	Titer dtex		Quadratmeter- gewicht (g/m <sup>2</sup> )	Einstellung (Fd/cm)	
	Kette	Schiff		Kette	Schiff
100% Baumwolle	125 x 2	250 x 1	150	30,0	26,0
50% / 50% DIOLEN 11 / Baumwolle gekämmt	125 x 2	250 x 1	153	30,0	26,5
67% / 33% DIOLEN 11 / Baumwolle gekämmt	125 x 2	250 x 1	160	31,0	26,0

Abb.16. Konstruktion der zum Vergleich eingesetzten Bettwäschequalitäten

Bettwäsche, deren Konstruktion in Abb.16 wiedergegeben ist, wurde roh und nach sorgfältiger Reinigung mit gleicher Flüssigkeitsmenge betropft, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit verfolgt und der Endzustand im Bild festgehalten (Abb.17). In Bestätigung der Untersuchungen am Garn wird zunächst ein mehr oder minder deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der rohen und gereinigten Ware festgestellt. Weiterhin zeigt Abb.17 – wie auch nicht anders zu erwarten –, daß die Feuchtigkeit in der Mischware weiter ausgebreitet wird.

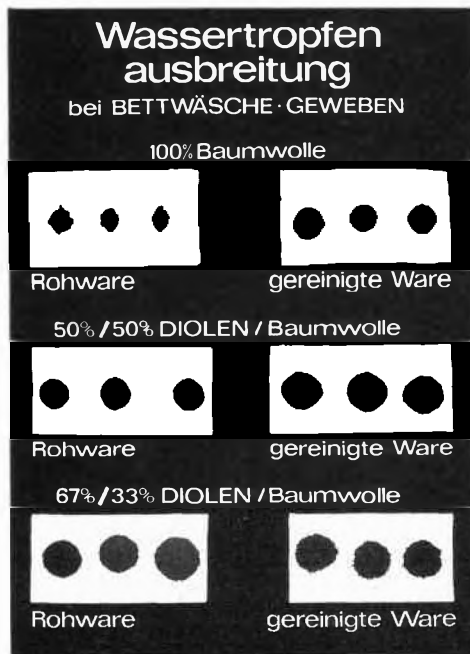


Abb.17. Wassertropfenausbreitung bei Bettwäschegeweben

Diese Feststellung wird noch durch die Beobachtung verstärkt, daß auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit größer ist. Daß sich das ermittelte Verhalten der Mischgewebe schließlich noch in einer deutlich erhöhten Feuchtigkeitsabgabe äußert, sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

#### Zusammenfassung

Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitstransport sind nur zwei Charakteristika von vielen, die bevorzugt von Bekleidungstextilien, aber auch von einer ganzen Reihe von Heimtextilien erfüllt werden müssen. Die von Naturfasern abgeleiteten Erfahrungen für Einsatz und Fertigartikeleigenschaften können nicht unbesehen auf Chemiefasern mit anderen chemischen und physikalischen Kennwerten übertragen werden.

Die vorstehenden Ausführungen haben sicher verständlich gemacht, daß

- der Wasserdampftransport durch die im textilen Fertigartikel eingeschlossene Luft erfolgen muß,

- die Absorption von dampfförmigem und flüssigem Wasser an der Wasseroberfläche und durch die Faser-substanz stattfindet, die notwendige Desorption jedoch begünstigt wird, wenn sie lediglich von der Faser-oberfläche auszugehen braucht und der Garnkörper noch eine angemessene Zahl von entsprechend großen Kapillaren besitzt, sowie
- der Transport von flüssigem Wasser durch die Kapillaren im Garn und Gewebe erfolgt, weshalb es darauf ankommt, ihr Vorhandensein auch bei einer Feucht-behandlung zu sichern.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich - wie im einzelnen nachgewiesen -, daß

- es sich lohnt, chemiefaserspezifische Garn- und Arti-kelkonstruktionen für Bekleidungs- und Heimtexti-lien zu entwickeln und
- dabei die technologischen Konstruktionsmöglichkei-ten sinnvoll einzusetzen.
- Die so realisierbaren Ergebnisse übersteigen mit Si-cherheit die Möglichkeiten der synthetischen Poly-merenchemie, wenn der zur Diskussion stehende Faserpreis nur annähernd beachtet werden soll.

#### Schluß

Die geschilderten Untersuchungen zeigen, daß die For-schung nicht blind sein darf und ihre Ergebnisse - wenn sie einmal in der Praxis verwertet werden sollen - sich immer wieder anwendungstechnisch im Wettbewerb mit anderen Rohstoffen auch bei weiterentwickelten Verarbeitungstechnologien bewähren müssen. Außer-dem dürften die Ausführungen sichtbar gemacht haben, daß auch die Forschung von Zeit zu Zeit ihre Ziele über-prüfen muß. Der Glaube an eine scheinbar gute Idee ist heute kein auf die Dauer ausreichendes Motiv für die Forschung. Auch vom Forscher im Chemiefaserbe-reich wird heute mehr verlangt, wenn ein Beitrag zum praktischen Fortschritt erbracht werden soll.

Zum Schluß ist es mir ein besonderes Bedürfnis, all denen zu danken, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Mein besonderer Dank gilt der Hoechst AG, ATO Chemie und Montefibre, die die Untersuchungen durch Zurverfügungstellung von Fasern un-terstützt haben, sowie Fräulein Tex.Ing.(grad) Nelles für die gewissen-hafte Betreuung der umfangreichen Untersuchungen, von denen hier nur ausschnittsweise berichtet wurde.





## Die kationische Caprolactam-Polymerisation\*

Von M. Rothe\*\*, G. Bertalan und J. Mazánek

*Prof. Dr. Kurt Meyer zum 70. Geburtstag mit allen guten Wünschen gewidmet*

### Summary

The lactam polymerizations initiated by proton acids, Lewis acids, and ammonium salts, resp., as well as the hydrolytic polymerization are summarized as "cationic polymerizations". Initiation and propagation reactions are due to the high acylating properties of the lactam cation which reacts with the strongest nucleophilic compound in the polymerization mixture.

In the polymerization initiated by anhydrous acids the free lactam is acylated with the formation of an  $\omega$ -aminoacyllactam, in the amine salt initiated polymerization the corresponding amine is converted to the amide of the  $\omega$ -amino acid, and in the hydrolytic polymerization the acylation of water yields the  $\omega$ -amino acid. All amino compounds are formed as the ammonium salts.

During the propagation reaction a proton transfer occurs first leading from the amine salt formed in the initiation reaction to the lactam (or acyllactam) to give lactam and acyllactam cations, resp., which now acylate the free amine formed with the regeneration of an ammonium group.

In addition, large amounts of amidine (and acylamidine) groups are formed from the tetrahedral intermediate originated from the initiation products. The water eliminated in this reaction subsequently hydrolyses acyllactams, acylamidine and lactam salts yielding carboxylic groups in high concentrations. The amidinium groups initiate the polymerization of lactams much less effectively than ammonium groups. Therefore, their formation leads to a high decrease of the polymerization rate.

### 1 Einleitung

Die Polyamidchemie schien nach landläufiger Meinung bereits Ende der 50er Jahre nach der gelungenen Aufklärung des Mechanismus der hydrolytischen Lactam-Polymerisation durch Wiloth<sup>1</sup> und die Gruppe um P. H. Hermans<sup>2</sup> in wissenschaftlicher Hinsicht nichts Interessantes mehr zu bieten. Daß dies allerdings keineswegs zutraf, hat anschließend vor allem der Arbeits-

kreis von Wichterle<sup>3,4</sup> in grundlegenden Untersuchungen über die anionische Lactam-Polymerisation zeigen können. Dies gilt auch für die von uns<sup>5,6</sup> untersuchte Polymerisation mit starken Säuren (und Lewis-Säuren) und für die Polymerisation mit Aminsalzen<sup>7-10, 24</sup>, ja selbst heute noch für die hydrolytische Polymerisation. Für diese drei Polymerisationsarten haben wir<sup>5</sup> entsprechend ihrem Mechanismus die gemeinsame Bezeichnung «kationische Lactam-Polymerisation» eingeführt. In allen Fällen der kationischen und der anionischen Polymerisation wird die reaktionsträge, weil mesomeriestabilisierte Amidgruppe des Lactams so stark aktiviert, daß nicht nur Polymerisation eintritt, sondern außerdem eine Reihe von chemisch interessanten Folgereaktionen stattfindet, die zur Bildung von ungewöhnlichen Gruppen führen.

Ich möchte heute über den augenblicklichen Stand der kationischen Lactam-Polymerisation berichten und mich dabei auf die Besprechung der Polymerisationsmechanismen, vom Standpunkt der präparativen makromolekularen Chemie aus gesehen, beschränken. Früher hat man in der Polyamidchemie Reaktionsschemata allgemein mit einfachsten (und auch plausiblen) Umsetzungen formuliert, ohne daß dabei wichtige Zwischenstufen oder auch nur der Reaktionsablauf und die Kinetik in den einzelnen Stadien der Polymerisation berücksichtigt wurden. In letzter Zeit werden jedoch zunehmend Initiierung und Kettenwachstum getrennt untersucht und dadurch tiefere Einblicke in das Reaktionsgeschehen gewonnen, z. B. in den detaillierten Ablauf von Konkurrenzreaktionen unter Bildung neuer Endgruppen und in die hieraus resultierende Wendepunktskinetik. Dazu dienen vor allem die Dilatometrie<sup>11, 12</sup> und die Methoden der Oligomerenchemie<sup>13</sup>.

### 2 Die Initiierungsreaktion

Oligomere können als niedermolekulare Verbindungen analytisch leichter aufgeklärt werden und lassen sich mit Hilfe authentischer Verbindungen, die durch übersichtlich verlaufende, schrittweise Synthese aufgebaut

\* VII. Mitteilung über die kationische Lactam-Polymerisation; VI. Mitteilung: G. Bertalan und M. Rothe, *Makromol. Chem.* 172 (1973) 249.

\*\* Prof. Dr. M. Rothe  
Organisch-Chemisches Institut  
der Johannes-Gutenberg-Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20  
D-65 Mainz

wurden, eindeutig identifizieren. Ihre Gewinnung ist durch geeignete Wahl der Polymerisationsbedingungen möglich: kurze Reaktionszeit, tiefe Temperaturen und Anwendung des Initiators in molaren, statt in katalytischen Mengen. Dadurch werden Kettenwachstum und Nebenreaktionen zurückgedrängt. Die entstandenen kurzen Ketten unterscheiden sich noch genügend in ihren physikalischen Eigenschaften und können durch chromatographische Verfahren in die einzelnen Polymerhomologen aufgetrennt werden. Aus dem Verhalten dieser Oligomeren unter Polymerisationsbedingungen – eventuell unter Zusatz von molaren Mengen an Monomerem, um den ersten Wachstumsschritt getrennt zu erfassen – kann man dann bei Berücksichtigung der kinetischen Daten auf den Mechanismus des Kettenwachstums schließen. Endlich lassen sich auch Produkte von Neben- und Folgereaktionen im Oligomerenbereich relativ leicht erkennen, z.B. auf spektroskopischem Wege.

Derartige Untersuchungen wurden zuerst in unserer Arbeitsgruppe<sup>5, 6, 14</sup> durchgeführt, und zwar bei der Polymerisation mit wasserfreien, starken Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren und Sulfonsäuren, als dem Prototyp der kationischen Lactam-Polymerisation. Sie seien hier als Beispiel für die Aufklärung der Polymerisationsmechanismen angeführt, die anschließend im einzelnen besprochen werden sollen.

Säure-initiierte Oligomeregemische müssen neben Aminogruppen (mit Ninhydrin nachweisbar) auf Grund einer positiven Hydroxamsäurereaktion auch reaktionsfähige Carbonsäurederivate enthalten. Sie wurden IR-spektroskopisch an Hand der Carbonylabsorption bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  als N-Acylamide identifiziert und liegen als endständige acylierte Lactamringe vor, da sich aus ihnen durch Hydrolyse Caprolactam abspalten läßt, das nur vom Kettenende stammen kann<sup>5, 6, 14</sup>.

Die einfachste Verbindung mit einer Aminogruppe und einem endständigen Lactamring ist das N-( $\epsilon$ -Aminocaproyl)-caprolactam. Durch chromatographischen Vergleich mit einer synthetisierten Substanz ließ sich zeigen, daß es als 1. Zwischenprodukt der kationischen Polymerisation entsteht<sup>5, 6</sup>.

Durch Hochspannungselektrophorese gelang außerdem der Nachweis einer ganzen polymerhomologen Reihe von Oligomeren mit gleicher Struktur, und zwar des Mono- bis Hexa-aminocaproyl-caprolactams<sup>6</sup> (Abb. 1). Diese Reihe führt bis zu den Polymeren, wenn man katalytische Mengen an Initiator verwendet<sup>5</sup>.

Auf den komplexen Ablauf der Polymerisation weist jedoch die Dünnschichtchromatographie unter nachfolgender Entwicklung mit tert.-Butylhypochlorit/*o*-Tolidin hin, die zusätzlich eine Reihe von semizyklischen Oligomeren mit endständigen Amidgruppen erkennen läßt<sup>15</sup>. In den Pherogrammen konnte außerdem mit Ninhydrin in geringer Konzentration auch die Reihe der Oligo-aminocapronsäuren mit freier Carboxylgruppe nachgewiesen werden (Abb. 1).

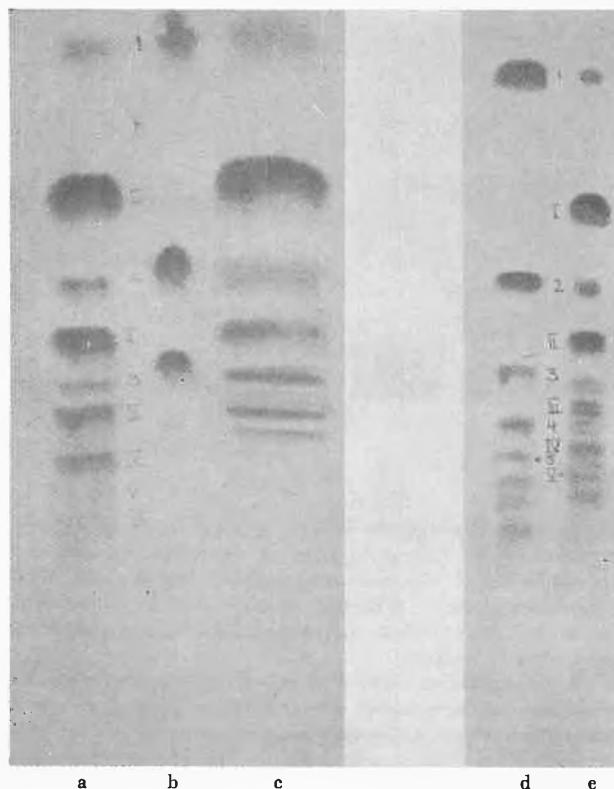
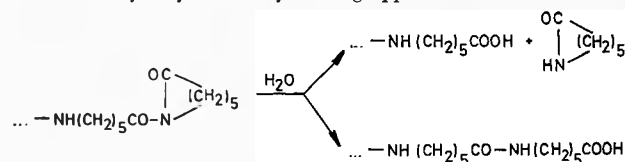


Abb. 1. Elektrophoretische Auftrennung kationisch gebildeter Oligoamide. Oligomere aus Caprolactam und Caprolactamhydrochlorid. a) CL:CL-HCl = 6:1 mol ( $200^{\circ}\text{C}$ , 15 min Reaktionszeit); b) Mono-, Di- und Tri- $\epsilon$ -aminocapronsäure (von oben nach unten); c) CL:CL-HCl = 4:1 mol ( $175^{\circ}\text{C}$ , 15 min Reaktionszeit); d) CL:CL-HCl = 6:1 mol ( $200^{\circ}\text{C}$ , 15 min Reaktionszeit), durch 5 min Kochen der wäßrigen Lösung hydrolysiert; e) Oligomere ohne Hydrolyse. Römische Ziffern = Oligo- $\epsilon$ -aminocaproyl-caprolactame; arabische Ziffern = Oligo- $\epsilon$ -aminocapronsäuren. Entnommen aus *Makromol. Chem.* 91 (1966) 24, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Ihre Entstehung wird durch Hydrolyse der Acyllactame während der Polymerisation durch das Wasser erklärt, das bei der Amidinbildung abgespalten wird.

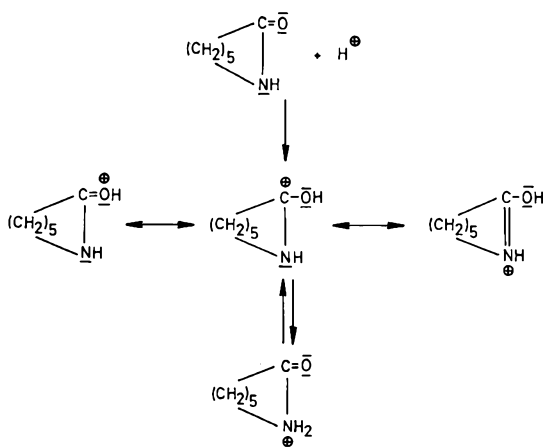
Schema 1. Hydrolyse von Acyllactamgruppen



Daraus ergab sich zunächst ein qualitatives Bild über den Polymerisationsmechanismus<sup>5, 6</sup>.

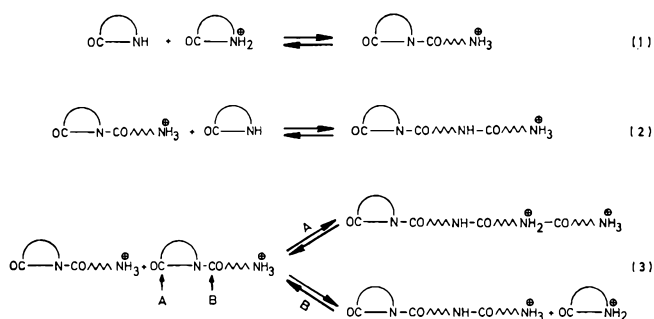
Als Initiator fungiert das Lactamkation, das sich aus Lactam und der Protonsäure bildet. Die Protonierung erfolgt nach NMR-Messungen<sup>16</sup> bei Raumtemperatur am Carbonylsauerstoff und liefert ein zur Polymerisationsauslösung – jedenfalls bei höheren Temperaturen – genügend reaktives mesomeres Kation. Bei

Schema 2. Protonierung von Caprolactam



höherer Temperatur sollte jedoch die Bildung des tautomeren, noch energiereicheren (weil nicht mehr resonanzstabilisierten) Amidiumkations (Protonierung am Stickstoff) in einer geringen Gleichgewichtskonzentration stattfinden. Eine Entscheidung über die Struktur des initiiierenden Kations ist bisher nicht möglich; in dieser Arbeit soll es aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit der Gleichungen als Amidiumion formuliert werden. Auch lassen die so geschriebenen Reaktionsgleichungen eine – formelle – Analogie zu denen der anionischen Polymerisation<sup>4</sup> erkennen, wenn man berücksichtigt, daß das Lactamkation als Elektrophil mit dem monomeren Lactam reagiert, während das Lactamanion das freie Lactam als Nukleophil angreift. Das Lactamkation reagiert nun auf Grund seiner hohen acylierenden Eigenschaften, die durch die Positivierung des Carbonylkohlenstoffs bedingt sind, direkt mit freiem Lactam unter Bildung des Aminocaproyl-caprolactam-Salzes [Formelschema 3, Gl. (1)].

Schema 3. Initiierungs- und Wachstumsreaktion bei der Polymerisation mit starken Säuren



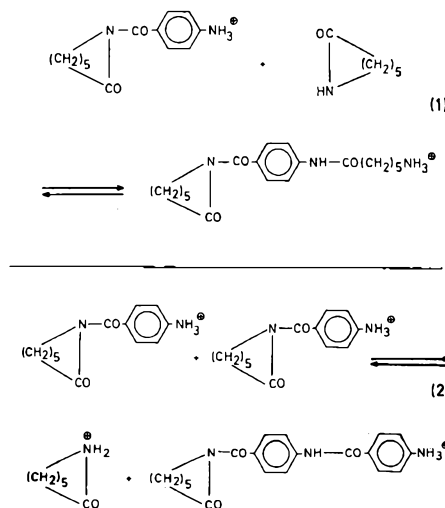
### 3 Das Kettenwachstum

Das Kettenwachstum erfolgt dann an der gebildeten Ammoniumgruppe unter Umamidierung mit Lactamringen, und zwar entweder mit freiem Lactam nach Art der Aminsatz-Polymerisation<sup>7-10</sup> [Gl. (2)] oder aber mit

den Lactamringen von Acyllactam-Endgruppen [Gl. (3)]. In diesem Fall wird entweder die Seitenkette bei

B auf die Ammoniumgruppe übertragen und der Lactamring als Lactamkation abgespalten, oder es findet bei A ganz analog Ringaufspaltung statt. Der Anteil der beiden Wege 2 und 3 am Kettenwachstum wurde bisher unterschiedlich beurteilt<sup>6, 12, 17</sup>, ohne daß exakte Versuche vorlagen.

Unsere Versuche erfolgten in zwei verschiedenen Richtungen (Formelschema 4).

Schema 4. *p*-Aminobenzoyl-caprolactam-hydrochlorid als Initiator der Lactam-Polymerisation

Zunächst wurde als Modellreaktion die Polymerisation von *p*-Aminobenzoyl-caprolactam-hydrochlorid bearbeitet<sup>6</sup>, weil aus der Struktur der am Anfang gebildeten Reaktionsprodukte leicht entschieden werden kann, ob das Kettenwachstum entweder mit freiem Lactam [Gl. (1)] oder aber mit den Acyllactamgruppen eines zweiten Moleküls erfolgt. Mit überschüssigem Lactam, d.h. unter Polymerisationsbedingungen, entsteht dabei als erstes Reaktionsprodukt  $\epsilon$ -Aminocaproyl-*p*-aminobenzoyl-caprolactam, das durch die Ninhydrinreaktion der aliphatischen Aminoendgruppe und auf chromatographischem Wege mit einem synthetisierten Präparat identifiziert wurde. Bei höheren Initiatorkonzentrationen bildet sich dagegen unter Abspaltung von Lactamhydrochlorid ein Oligomeres der *p*-Aminobenzoesäure<sup>6, 17</sup>, erkennbar am IR-Spektrum und an der Farbreaktion der aromatischen Aminoendgruppe mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Der Beitrag beider Reaktionen zum Kettenwachstum hängt also von der Konzentration der Acyllactamgruppen ab. Wie sich dann bei der kinetischen Untersuchung der HCl-Polymerisation des Lactams zeigte<sup>18</sup>, ist er größenordnungsmäßig gleich; allerdings reagieren die aktiveren Acyllactame etwas schneller. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Lactamaddition.

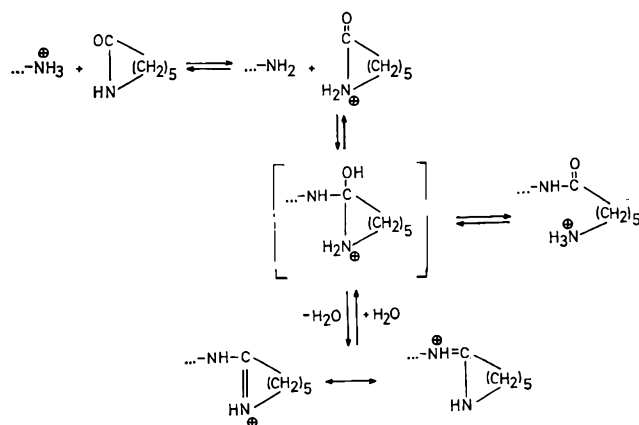
Durch chemische Umsetzungen am Polymeren und durch potentiometrische Titration lassen sich nun sämtliche funktionelle Gruppen während der Polymerisation quantitativ bestimmen, also Acyllactame, Aminsalze und Lactamsalz, aber auch Carboxylgruppen, Amidin- und Acylamidinsalze.

Bei der potentiometrischen Titration ließen sich die verschiedenen Endgruppen mit Hilfe von Modellsubstanzen zuordnen<sup>6,18</sup>. Die Alkalititration liefert so nacheinander Werte für Lactamsalz, Acylamidinsalze, Ammoniumgruppen und Carboxylgruppen. Amidine sind zu stark basisch, so daß ihre Salze hierbei nicht erfaßt werden. Die Umsetzung der Polymerproben mit überschüssiger Lauge führt hydrolytisch zu neuen Carboxylgruppen, die aus Acyllactamgruppen entstanden sind. Die getrennte Bestimmung der Ammonium- und Amidiniumgruppen erfolgte durch Titration der mit Quecksilberacetat freigesetzten basischen Gruppen. Zunächst wurde die Gesamtbasisität mit Perchlorsäure ermittelt, anschließend wurden die Aminogruppen selektiv acetyliert und die dabei unverändert gebliebenen Amidinogruppen durch erneute Titration bestimmt. Die Aminogruppen ergeben sich dann aus der Differenz<sup>10</sup>.

Dabei zeigte es sich, daß im Oligomerenbereich am Anfang das Verhältnis von Ammonium- zu Acyllactam-Endgruppen unterhalb 200°C annähernd konstant und gleich 1 ist. Außerdem ist die Summe der Konzentrationen von unverbrauchtem Initiator und entweder Acyllactam- oder Ammoniumgruppen gleich der Initiatoranfängerkonzentration. Das bedeutet also, daß jedes Initiator-molekül zur Bildung von einer Kette mit je einer Ammonium- und Acyllactam-Endgruppe führt, was den vorgeschlagenen Mechanismus der Startreaktion auch quantitativ bestätigt<sup>6</sup>.

Abweichungen von diesen Verhältnissen, und zwar in erheblichem Ausmaß, ergeben sich schon nach kurzer Reaktionszeit und besonders bei höheren Temperaturen. Dabei verschwinden sowohl Ammonium- als auch

Schema 5. Kettenwachstum und Amidinbildung bei der kationischen Lactam-Polymerisation

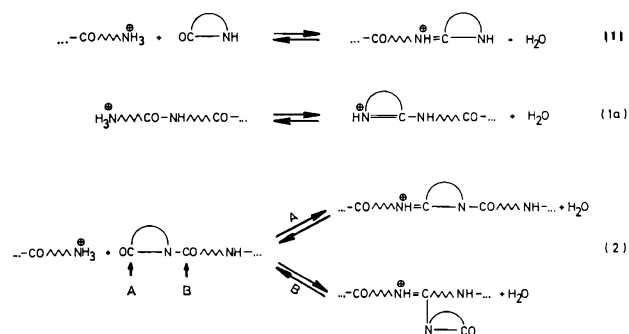


Acyllactamgruppen<sup>19,6</sup>. Dies führt zu einem raschen Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit schon bei mäßigen Umsätzen, einem typischen Kennzeichen der kationischen Polymerisation mit starken Säuren<sup>5,9,12</sup>. Zur Erklärung ist die von Schlack<sup>20</sup> und Bertalan<sup>27</sup> nachgewiesene Bildung von Amidinogruppen zu nennen. Ihren Mechanismus haben wir in Modellreaktionen an aromatischen Aminoacyllactamen aufgeklärt, bei denen eine Zwischenstufe isoliert werden kann<sup>21</sup>.

Daraus ergibt sich, daß bei der Reaktion von Ammoniumgruppen mit Lactam, d.h. bei der Kettenwachstumsreaktion, zunächst ein Protonenübergang unter Bildung eines Lactamkations stattfindet, natürlich nur in geringer Konzentration. Dieses Lactamkation kann nunmehr auf das gebildete freie Amin acylierend wirken<sup>5</sup>. Dabei entsteht – wie bei allen Carbonylreaktionen – zunächst ein tetraedrisches Additionsprodukt («Cyclol»), dessen Reaktivität entscheidend für den Polymerisationsverlauf ist. Es reagiert nämlich sowohl unter Kettenwachstum als auch unter Wasserabspaltung zum Amidin.

Diese Reaktionsfolge kann natürlich auch zur Erklärung der Initiatorwirkung, des Kettenwachstums und der Amidinbildung bei der Polymerisation mit Aminsalzen und bei der hydrolytischen Polymerisation dienen<sup>10,26</sup>. Aus Formelschema 6

Schema 6. Wege der Amidin- und Acylamidinbildung bei der kationischen Lactam-Polymerisation



gehen die Bruttoreaktionen der verschiedenen Wege zur Amidinbildung hervor. Die von Schlack<sup>20</sup> nachgewiesene Einrollungsreaktion vom Kettenende her ist in Gl. (1a) aufgeführt. Sie stellt einfach den intramolekularen Spezialfall der Amidinbildung dar. Während des Kettenwachstums dürfte sie aber keine große Rolle spielen, da Amidine schon zu Beginn entstehen und nicht erst aus den Endgruppen der Polymeren. Nach erfolgter Polymerisation führt sie aber zum Umsatz noch vorhandener Ammoniumgruppen.

Die analoge Reaktion von Ammoniumgruppen mit Acyllactamen (statt mit freiem Lactam) geht aus Gl. (2) hervor. Sie verläuft unter Bildung verschiedener Acylamidine, je nachdem an welcher Carbonylgruppe der Angriff stattfindet. Die Acylamidin-Gruppen finden sich also innerhalb der Kette, zum Teil auch als Verzweigungen mit C-terminalen Lactamcarbonylgruppen.

Dieser Reaktionstyp wurde von uns<sup>22, 23</sup> erstmals in Modellreaktionen nachgewiesen.  $\alpha$ -Aminoacyl-lactame zyklisieren auf Grund der idealen räumlichen Nachbarschaft von Ammoniumgruppe und Lactamcarbonyl schon bei Raumtemperatur. Auch hier spalten die intermediär entstandenen tetraedrischen Zwischenprodukte vom Cycloltyp Wasser ab unter Bildung von bizyklischen Acylamidinen (mit der Struktur von Imidazolonen). Außerdem haben wir gefunden<sup>23</sup>, daß  $\beta$ -Aminoacyl-lactame nebeneinander Cyclo-diamide (entsprechend dem Kettenwachstum) und Tetrahydropyrimidone (entsprechend der Acylamidinbildung) liefern.

Wie sich bei diesen Untersuchungen zeigte, werden solche Acylamidine leicht hydrolytisch gespalten, wobei Amidincarbonsäuren entstehen. Bei der kationischen Lactampolymerisation führt diese Reaktion zur vermehrten Amidinsalzbildung, während Acylamidinsalze nach einiger Zeit nur noch in geringer Konzentration vorhanden sind.

Bei der quantitativen Verfolgung der Bildung N-terminaler Endgruppen während der Polymerisation treten also nicht, wie früher angenommen, ausschließlich Aminalsalze auf, sondern in großen Mengen auch Amidinsalze<sup>19</sup>. Ihr Verhältnis ist von der Temperatur und der Initiatorkonzentration abhängig; deren Zunahme erhöht die Amidinkonzentration auf Kosten der Aminogruppen enorm. Bei 256 °C überwiegen die Amidine schon nach

wenigen Minuten; später liegen N-terminal sogar fast ausschließlich Amidin-Gruppen vor (Abb. 2).

Dies gilt auch für tiefere Temperaturen, wenn auch erst nach längeren Reaktionszeiten. Ganz entsprechend sinkt die Aminalsalz-Konzentration stark ab. Amidine wurden bisher bei Endgruppentitrationen überhaupt nicht gefunden, weil sie so stark basisch sind, daß ihre Hydrochloride nicht einmal mit NaOH (oder quartären Ammoniumhydroxyden) titriert werden können.

Die Amidinbildung ist nun für die starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit verantwortlich<sup>5, 6, 10, 19</sup>. Auf Grund der hohen Basizität der Amidine können ihre Hydrochloride nur sehr schwierig Protonen auf das Lactam unter Bildung des Lactamkations übertragen, wie dies bei Aminalsalzen zur Auslösung der Polymerisation erfolgt. Tatsächlich können oligomere Amidinsalze die Lactam-Polymerisation nur mit extrem geringer Geschwindigkeit initiieren<sup>6</sup>.

Das bei der Amidinbildung abgespaltene Wasser, das in einer dem Initiator fast äquivalenten Menge entsteht, verursacht dann hydrolytische Vorgänge, und zwar von Anfang an. Es greift Acyllactame, Acylamidine und auch Lactamsalze an unter Bildung von Carboxylgruppen, so daß die Konzentration dieser drei Gruppen ganz erheblich abnimmt.

Abb. 3 zeigt, daß Carboxylgruppen tatsächlich schon nach kurzer Zeit in hoher Konzentration gebildet werden, und zwar – entsprechend ihrer Entstehung – in einer den vorhandenen Amidin-Gruppen äquivalenten Menge. Auch dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen, nach denen Carboxylgruppen im Polymeren kaum vorhanden sein sollten.

Die Carboxylgruppen können nun ihrerseits als Initiatoren eine weitere Lactam-Polymerisation auslösen. Und

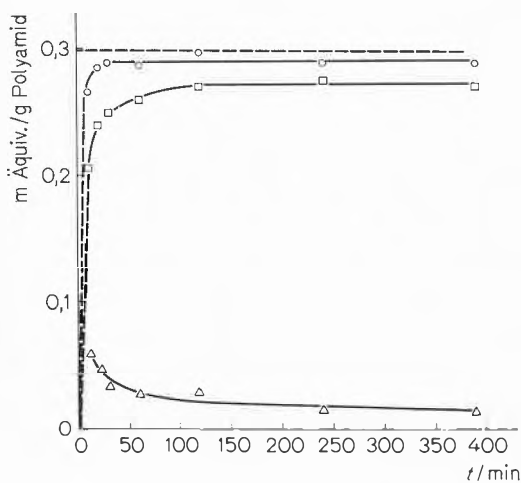
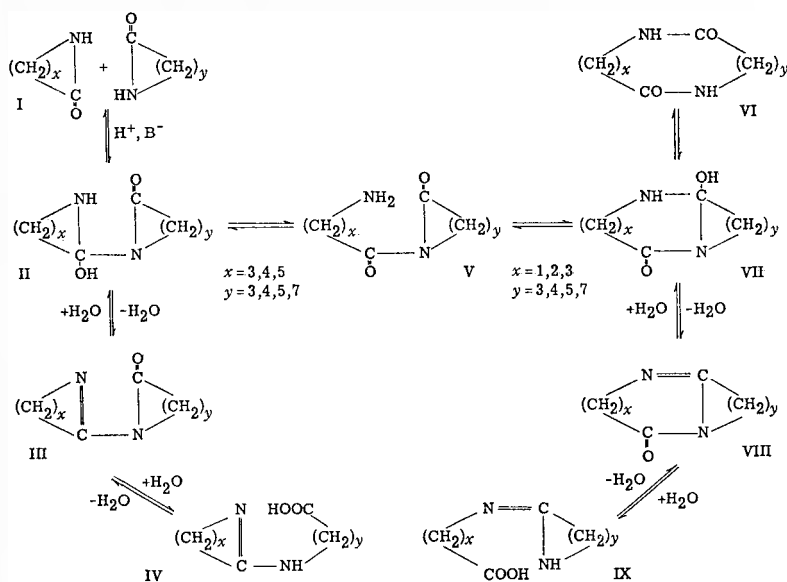


Abb. 2. Konzentrationsänderung der N-terminalen Endgruppen. Initiator:  $3,54 \cdot 10^{-2}$  mol CL·HCl/mol CL.  $T = 256^\circ\text{C}$ .  $\circ$  N-terminale Gruppen,  $\square$  Amidin·HCl-Gruppen,  $\triangle$  Amin·HCl-Gruppen, --- Initiatoranfängerkonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem.* 172 (1973) 249, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Schema 7. Reaktionen von  $\omega$ -Aminoacyl-lactamen



schließlich kann nach längerer Polymerisationszeit auch hydrolytische Polymerisation eintreten. Dies ergibt sich aus Abb. 4 aus der Zunahme der N-terminalen Gruppen über die Initiatoranfängerkonzentration hinaus (die gestrichelte Linie), die nur durch die Neubildung eines weiteren Initiators, nämlich von Wasser, erklärt werden

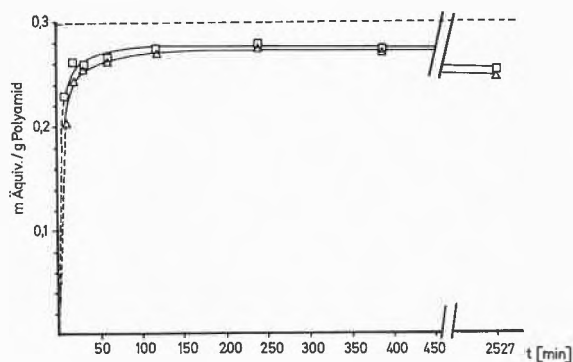


Abb. 3. Konzentrationsänderung der Carboxyl- und Amidgruppen. Initiator:  $3,54 \cdot 10^{-2}$  mol CL·HCl/mol CL.  $T = 256^\circ\text{C}$ .  $\square$  Carboxylgruppen,  $\triangle$  Amidin·HCl-Gruppen, --- Initiatoranfängerkonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem.* 175 (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

kann. So lassen sich nun erstmals die komplizierten kinetischen Kurven der kationischen Polymerisation deuten, z.B. auch die Wendepunktskinetik mit dem Abfall und Wiederanstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in späteren Stadien der Polymerisation.

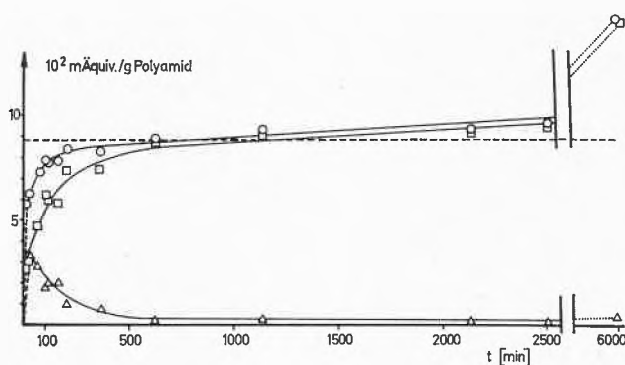


Abb. 4. Konzentrationsänderung der N-terminalen Endgruppen. Initiator:  $10^{-2}$  mol CL·HCl/mol CL.  $T = 216^\circ\text{C}$ .  $\circ$  N-terminale Gruppen,  $\square$  Amidin·HCl-Gruppen,  $\triangle$  Amin·HCl-Gruppen, --- Initiatoranfängerkonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem.* 175 (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

Durch kinetische Messungen läßt sich auch die Frage beantworten, auf welchem Wege das Kettenwachstum hauptsächlich stattfindet, durch Reaktion der Ammoniumgruppen mit Acyllactamen oder aber mit freiem

Lactam. Die Amidinkonzentration stellt nämlich ein Maß für den Anteil beider Reaktionen an der Polymerbildung dar unter der plausiblen Voraussetzung, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum und Amidinbildung bei beiden Reaktionen etwa konstant ist.

Amidine können sich aber nur bei der Säure-Polymerisation aus Acyllactamen bilden, nicht dagegen bei der Aminals-Polymerisation, weil Acyllactame hier überhaupt nicht entstehen. Dies geht aus der negativen Hydroxamsäurereaktion der entsprechenden Oligomeren und Polymeren<sup>15</sup> sowie aus der Polymerisationskinetik<sup>24</sup> hervor, die eine von der HCl-Polymerisation abweichende Reaktionsordnung zeigt. Bei der Aminals-Polymerisation kann das Kettenwachstum also nur durch Reaktion der Ammoniumgruppen mit freiem Lactam erfolgen.

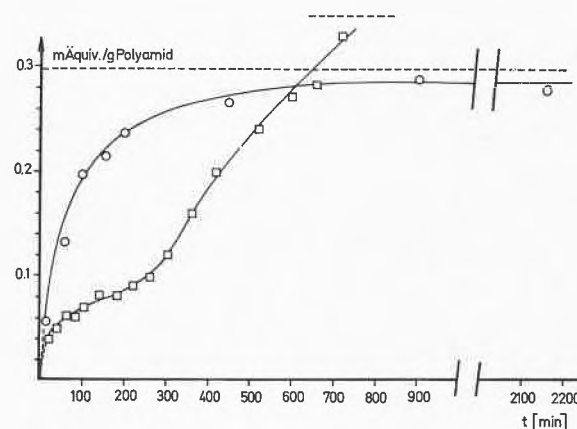


Abb. 5. Konzentrationsänderung der Amidinhydrochlorid-Gruppen.  $\circ$  Initiator: CL·HCl ( $3,54 \cdot 10^{-2}$  mol/mol CL);  $T = 216^\circ\text{C}$ .  $\square$  Initiator:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ( $4 \cdot 10^{-2}$  mol/mol CL);  $T = 220^\circ\text{C}$ . --- Initiatoranfängerkonzentration. Entnommen aus *Makromol. Chem.* 175 (1974), im Druck, mit Genehmigung des Verlags Hüthig & Wepf, Basel

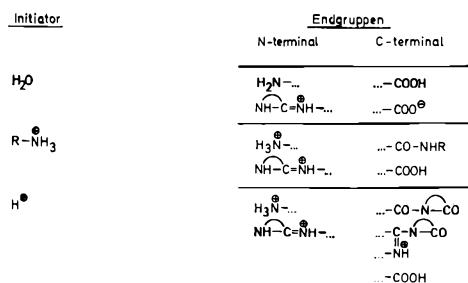
In Abb. 5 wird die Amidinkonzentration während des Reaktionsverlaufs bei beiden Polymerisationstypen verglichen. Der deutlich größere Amidingehalt bei der HCl-Polymerisation kann demnach nur aus Acyllactamen stammen. Er weist auf die größere Reaktionsgeschwindigkeit dieser Gruppen mit Ammoniumgruppen hin und gleichzeitig auch auf den größeren Anteil dieser Reaktion am Kettenwachstum. Ihr Beitrag hängt allerdings von der Temperatur und der Initiatorkonzentration ab. Bei höheren Temperaturen findet stärkere Amidinbildung und damit stärkere Hydrolyse der Acyllactamgruppen statt, so daß ihr Anteil am Kettenwachstum zurückgeht.

#### 4 Übersicht

Das Formelschema 8 gibt eine Zusammenstellung der bei der kationischen Lactam-Polymerisation gebildeten Endgruppen.

Bei der Säure-Polymerisation entstehen N-terminal Ammonium- und Amidiniumgruppen, C-terminal Acyllactam- und Acylamidiniumreste, deren Hydrolyse zu Carboxylgruppen führt. Zum Vergleich sind auch die beiden anderen Typen der kationischen Polymerisation aufgeführt: die Aminsals-Polymerisation, die in Kinetik und Mechanismus der Säure-Polymerisation stark ähnelt, allerdings ohne die Bildung von Acyllactam-

Schema 8. Die Arten der kationischen Lactam-Polymerisation



Gruppen, und die hydrolytische Polymerisation, bei der das Kettenwachstum ebenfalls an endständigen Ammoniumionen erfolgt<sup>1,2</sup>. Unterschiede zwischen den drei kationischen Polymerisationstypen liegen dann in der Initiierung und in den dabei gebildeten Endgruppen, die zu unterschiedlichen Folgeaktionen führen können.

Initiierung und Kettenwachstum werden in allen Fällen durch Lactamkationen hervorgerufen, die auf Grund ihrer hohen acylierenden Eigenschaften mit dem jeweils nucleophilsten Bestandteil des Reaktionsgemisches reagieren.

Bei der durch wasserfreie Säuren ausgelösten Polymerisation wird freies Lactam acyliert unter Bildung von Aminoacyllactam, bei der Aminsals-Polymerisation das zugrunde liegende Amin zum Aminocarbonsäureamid und bei der hydrolytischen Polymerisation Wasser unter Bildung der Aminocarbonsäure. Alle Aminverbindungen entstehen in Form der Ammoniumsalze.

Beim Kettenwachstum erfolgt zunächst ein Protonenübergang von der Ammoniumgruppe der bei der Initiierung entstandenen Verbindungen auf das Lactam (oder Acyllactam) unter Bildung von Lactam- (bzw. Acyllactam-)Kationen, die nunmehr auf das entstandene Amin unter Regenerierung der Ammoniumgruppe acylierend wirken. Daneben entstehen aus dem zunächst gebildeten tetraedrischen Additionsprodukt in großen Mengen Amidine (bzw. Acylamidine). Das hierbei abgespaltene Wasser hydrolysiert anschließend Acyllactam- und Acylamidgruppen sowie Lactamkationen, so daß Carboxylgruppen in hoher Konzentration entstehen. Sie können nicht nur mit Aminogruppen die bekannte Polykondensationsreaktion ein-

gehen, sondern reagieren auch mit freien Amidgruppen mit großer Geschwindigkeit unter Bildung von Amidgruppen, eine Reaktion, die besonders bei der hydrolytischen Polymerisation größere Bedeutung besitzen sollte<sup>25, 26</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für materielle Unterstützung. M. R. dankt der Farbwerke Hoechst AG für die Gewährung des Karl-Winnacker-Stipendiums.

### Literaturverzeichnis

- 1 F. Wiloth, *Z. physik. Chem.* 11 (1958) 78 und vorangehende Arbeiten.
- 2 P. H. Hermans, D. Heikens und P. F. van Velden, *J. Polymer Sci.* 30 (1958) 81; D. Heikens, P. H. Hermans und G. M. van der Want, *J. Polymer Sci.* 44 (1960) 437.
- 3 O. Wichterle, J. Šebenda und J. Králíček, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 2 (1961) 578; J. Šebenda und J. Králíček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 23 (1958) 766.
- 4 J. Šebenda, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A6 (1972) 1145.
- 5 M. Rothe, G. Reinisch und W. Jaeger, *Faserforsch.* 12 (1961) 448; M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger und I. Schopov, *Makromol. Chem.* 54 (1962) 183; M. Rothe, *Angew. Chem.* 80 (1968) 245.
- 6 M. Rothe, H. Boenisch und D. Essig, *Makromol. Chem.* 91 (1966) 24; M. Rothe und J. Mazánek, *Makromol. Chem.* 145 (1971) 197; D. Essig, Diss. Mainz 1965.
- 7 F. Wiloth, *Makromol. Chem.* 27 (1958) 37.
- 8 H. Yumoto und N. Ogata, *Makromol. Chem.* 25 (1957) 71.
- 9 G. M. van der Want und Ch. A. Kruissink, *J. Polymer Sci.* 35 (1959) 119.
- 10 Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan, L. Trézl und J. Körösi, *Makromol. Chem.* 137 (1970) 9; Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan, P. Anna und J. Körösi, *Makromol. Chem.* 160 (1972) 27.
- 11 T. G. Majury, *J. Polymer Sci.* 31 (1958) 383.
- 12 S. Doubravský und F. Geleji, *Makromol. Chem.* 105 (1967) 261, 110 (1967) 246, 113 (1968) 270, 143 (1971) 259.
- 13 M. Rothe, Habilitationsschrift, Universität Halle, 1960.
- 14 M. Rothe, H. Boenisch und W. Kern, *Makromol. Chem.* 67 (1963) 90.
- 15 M. Rothe und J. Mazánek, unveröffentlichte Versuche.
- 16 Vgl. R. B. Homer und C. D. Johnson, in *The Chemistry of Amides* (Editor: J. Zabicky), S. 188, Wiley/Interscience, New York 1970.
- 17 G. Stea, G. B. Gechele, L. Mariani und F. Manesca, *J. Appl. Polymer Sci.* 12 (1968) 2697.
- 18 M. Rothe und G. Bertalan, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 19 G. Bertalan und M. Rothe, *Makromol. Chem.* 172 (1973) 249.
- 20 P. Schlack, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* 1965, 9; P. Schlack und J. Rieker, *Angew. Makromol. Chem.* 15 (1970) 203.
- 21 M. Rothe, T. Tóth und D. Jacob, *Angew. Chem.* 83 (1971) 113.
- 22 M. Rothe, W. Schindler, R. Pudill, T. Tóth und D. Jacob, *Tetrahedron Letters* 1969, 5127.
- 23 M. Rothe, I. Rothe, T. Tóth und K.-D. Steffen, in «Peptides», *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium, Noordwijk, 1966*, S. 8.
- 24 S. Doubravský und F. Geleji, *Makromol. Chem.* 110 (1967) 257.
- 25 P. Cefelin, E. Sittler und O. Wichterle, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 25 (1960) 2522.
- 26 Z. Csürös, I. Rusznák, G. Bertalan und J. Körösi, *Makromol. Chem.* 137 (1970) 17.
- 27 Z. Csürös, G. Bertalan, J. Nagy, L. Trézl und J. Körösi, *IUPAC Symposium, Prag, 1965, Preprint 403; J. Polymer Sci., Part C*, 16 (1968) 3175.



## IV Elastomere

### Probleme der Entwicklung neuer Elastomere und ihre Einführung in die Praxis

Von W. Graulich\*

#### Summary

Rubber as a material is characterized by a unique combination of physical properties. Along with the development of synthetic rubbers the fundamentals of rubber technology have changed only little. Large areas of rubber technology remain oriented to natural rubber. Monomer and structure of the polymer chain are of deciding importance since properties of the final rubber article and technology leave a narrow margin only. The question of basic raw material of monomer production and of polymerization process determine the course of development. The success of a new synthetic rubber is subject to its processing properties nowadays. In spite of significant progress in the field of rheology processing behavior cannot be predicted exactly by measurement of plain physical data. Processability has to be rated in technical scale experiments using the original equipment of the rubber industry. By this the development of new elastomers becomes expensive and risky.

#### 1. Einführung

Gummi als Werkstoff ist charakterisiert durch eine ungewöhnliche Kombination physikalischer Eigenschaften: hohe Elastizität bei geringer Härte sowie gute Festigkeit bei extrem hoher Bruchdehnung, Abb. 1.

Diese merkwürdige Eigenschaftskombination hatte zur Folge, daß der Verbrauch an diesem Werkstoff im wesentlichen mit der technisch-wirtschaftlichen Entwicklung – insbesondere der Automobilentwicklung – gewachsen ist (Abb. 2). Zunächst haben die neuen synthetischen Elastomeren die Lücke zwischen dem rasch steigenden Bedarf und dem Naturkautschukangebot gefüllt. Später kam in steigendem Maße die gegenseitige Substitution von Elastomeren hinzu, wogegen eine Verdrängung von anderen Werkstoffen kaum stattfand. Darin zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zu dem Gebiet der Thermoplasten und der Fasern: hier wurde z. B. Papier durch Polyäthylen oder Wolle durch Polyacrylnitril verdrängt. In der starken gegenseitigen Substitution der Elastomeren liegt zugleich eine Chance und ein beträchtliches Risiko, worauf wir im letzten Kapitel zurückkommen.

\* Dr. W. Graulich  
Technischer Leiter Kautschuk-Sparte  
Farbenfabriken Bayer AG  
D-509 Leverkusen-Bayerwerk

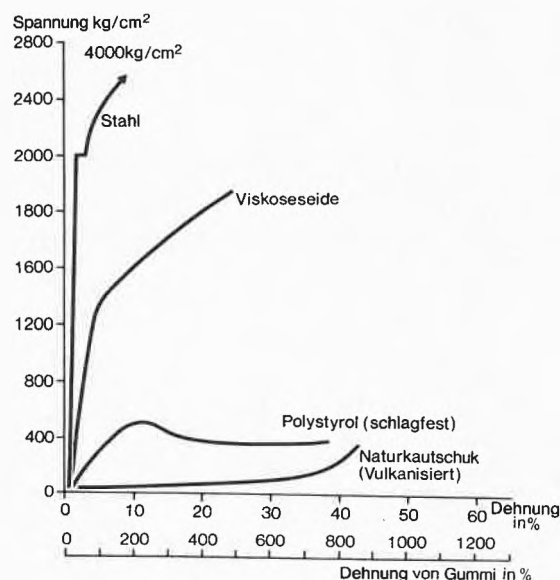


Abb. 1. Zug-Dehnungs-Diagramm von Stahl, Viskoseseside (Rayon), Polystyrol und vulkanisiertem Naturkautschuk

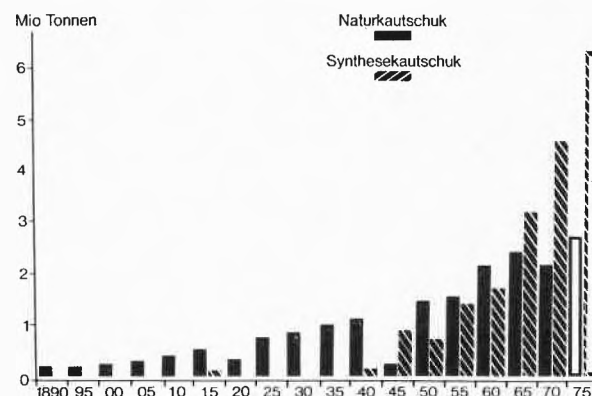


Abb. 2. Entwicklung des Welt-Kautschukverbrauchs und die Deckung dieses Bedarfs durch Natur- und Synthekautschuk für die Zeit von 1890 bis 1970



Die Eigenschaftskombination des Werkstoffs Gummi<sup>1</sup> wird am besten realisiert durch ein weitmaschiges dreidimensionales Netzwerk aus weitgehend unpolaren Kohlenwasserstoffsegmenten hoher Beweglichkeit (Abb. 3).

Entropieabnahme (Zunahme des Ordnungszustandes der Ketten beim Dehnen). Folge: Heraufsetzung des Schmelzpunktes: Dehnungskristallisation tritt ein

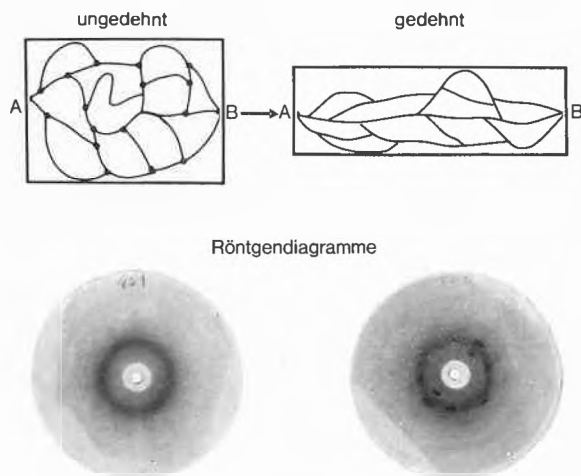


Abb. 3. Netzwerk von vulkanisiertem Kautschuk in ungedehntem und gedehntem Zustand. Das Röntgendiagramm des gedehnten Naturkautschukvulkanisates (unten rechts) zeigt deutlich die Dehnungskristallisation. – Die Entropieabnahme ist die Ursache der Elastizität aller Kautschuke. Dehnungskristallisation tritt nur auf, wenn die Kettenmoleküle auf Grund ihres regelmäßigen Aufbaus kristallisieren können

Besonders gute Gummieigenschaften erhält man durch innige Mischung langer, weitgehend linearer Kautschukmoleküle mit verstärkenden Füllstoffen.

In der Natur findet sich nur ein einziger hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der die Voraussetzungen für diesen Werkstoff mitbringt: Naturkautschuk – chemisch *cis*-1,4-Polyisopren vom Molekulargewicht 1 bis 10 Millionen. Aber selbst dieser Stoff gibt als solcher noch keineswegs einen brauchbaren Werkstoff, wenn wir einmal von den Gummibällen der Azteken absehen. Techniker und Chemiker mußten lernen:

1. die Formgebung des Rohproduktes Naturkautschuk zu beherrschen. Der sehr hochmolekulare Naturkautschuk läßt sich kaum thermoplastisch verformen. Es war deshalb für die Entwicklung der Gummitechnologie ein entscheidender Schritt, als *Hancock* 1819 fand, daß durch mechanische Behandlung – «Mastikation» – das Molekulargewicht soweit erniedrigt werden kann, daß eine thermoplastische Verformung möglich ist;
2. aus dem verformten Naturkautschuk ein optimales dreidimensionales Netzwerk mit extrem hohem Molekulargewicht herzustellen<sup>2</sup>. Diese Vernetzung der linearen

Polyisoprenmoleküle – weit überwiegend mit Schwefel – «Vulkanisation» – wurde zuerst von *Charles Goodyear* in seinem Patent vom 15. Juni 1844 und von *Thomas Hancock* 1843 beschrieben.

Nach Lösung dieser beiden entscheidenden Probleme erwies sich der Naturkautschuk als der Rohstoff für den Werkstoff Gummi. Die Entwicklungsphasen der großen Synthesekautschuke – und nur diese werden hier besprochen – sind deshalb im Kontext mit dem Schicksal des Naturkautschuks zu sehen.

Ohne den Naturkautschuk wäre die Motorisierung nicht in Gang gekommen. Ohne Motorisierung ist der schnelle Aufstieg des Kautschuks nicht denkbar. Mit der ersten Ausbreitung der Motorisierung zeigten sich schnell die gravierenden Mängel dieses Rohstoffs:

1. die Mengen waren und sind bei der rasch steigenden Motorisierung nicht ausreichend, die Preise stiegen entsprechend stark, und die Qualität schwankte beträchtlich;
2. der aus Naturkautschuk hergestellte Gummi ist anfällig gegen Alterung, er quillt stark im Kontakt mit Benzin und Öl, und er ist leicht brennbar.

Gegen diese Mängel hat sich dann auch die Entwicklung der großen Synthesekautschuke gerichtet.

## 2. Rohstoffbasis, Monomere

Jeder Synthesekautschuk ist aus gesamtwirtschaftlichen und – wie wir alle wissen – auch aus strategischen Gründen so gut oder so schlecht wie seine Verfügbarkeit; das gilt notwendig auch für die Rohstoffbasis der Monomeren.

Zur Herstellung eines Werkstoffs mit den typischen Gummieigenschaften ist nur eine kleine Gruppe von Makromolekülen geeignet, entsprechend begrenzt ist die Auswahl der niedermolekularen Grundbausteine, aus denen die Makromoleküle aufgebaut werden müssen. Schon seit 1860 (*G. Williams* in England) wußte man, daß der Grundbaustein des Naturkautschuks Isopren ist. Für Isopren gab es aber keine technisch brauchbare Synthese. Die Forschung konzentrierte sich deshalb auf die nächsten «Nachbarn» des Isoprens: das methylgruppenreichere Dimethylbutadien und das um eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe ärmere Butadien.

Die erste Rohstoffquelle für die beiden Grundbausteine Dimethylbutadien und Butadien waren Kohlehydrate. Abb. 4 zeigt den Weg zum Dimethylbutadien. Butadien wurde gewonnen aus dem Äthanol der normalen alkoholischen Gärung über Acetaldehyd und Aldol<sup>3</sup>. Der Weg von den Kohlehydraten ist nach heutigen Maßstäben völlig unwirtschaftlich. Das Dimethylbutadien wurde polymerisiert, indem man es sich selbst überließ, und aus dem so erhaltenen hochmolekularen Stoff wurden Gummiartikel – sogar Autoreifen – hergestellt, Abb. 5.

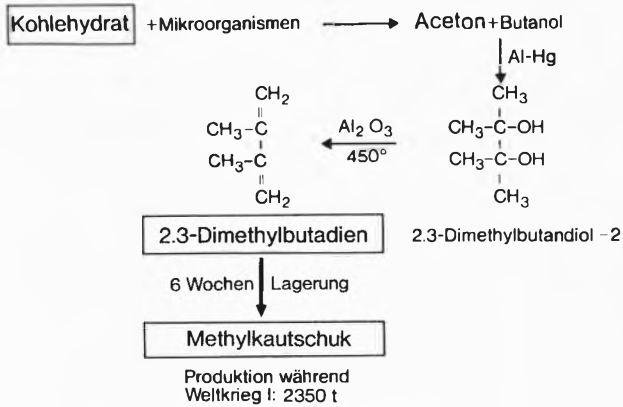


Abb.4. Produktion des ersten Synthetikgummis (Methylkautschuk) aus Kohlehydraten, 1910 bis 1918 in Leverkusen

Der Kautschuk wurde im Ersten Weltkrieg in Leverkusen produziert (insgesamt 2350 t) und erhielt – weil er eine Methylgruppe pro Grundmolekül mehr als der Naturkautschuk enthielt – den etwas anspruchsvollen Namen Methylkautschuk. Tatsächlich waren die Unterschiede in der Qualität des Methylgummis im Vergleich zum Naturgummi größer, als die Differenz einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe vermuten läßt. Immerhin, der erste Synthetikgummi war geschaffen. Zucker war auch die erste Basis für Butadien. Dieses Monomer sollte in der Folgezeit dem Synthetikgummi zum Durchbruch verhelfen<sup>4</sup>.



Abb.5. Das Auto von Kaiser Wilhelm II. mit Reifen aus Methylkautschuk

In den 30er Jahren wurde die Kohle als Rohstoffbasis für die Grundbausteine verschiedener großer Synthetikgumme erschlossen, Abb.6. Besonders das Acetylen erwies sich als vielseitiges Schlüsselprodukt. Nicht nur für Butadien, sondern auch für 2-Chlorbutadien («Chloropren») wurden großtechnische Verfahren entwickelt.

Acrylnitril aus Acetylen und Blausäure und Styrol aus dem Benzol des Steinkohlen-Destillats sind zwar für sich allein kein Grundbaustein für Kautschukmoleküle, sie spielten aber als Comonomere eine entscheidende Rolle.

Nur ein Jahrzehnt später – in den 40er Jahren – begann die Erschließung von zwei neuen Rohstoffbasen für die Elastomerbausteine: Erdgas und Erdöl.

So erstaunlich es heute klingen mag, der erste großtechnische Einsatz von Erdgas zur Erzeugung der Elastomerbausteine erfolgte nicht in den USA, sondern in Deutschland. Die Chemischen Werke Hüls erzeugten im Lichtbogen aus Erdgas Acetylen, das dann nach dem 4-Stufen-Verfahren (Abb.6) weiterverarbeitet wurde.

Der große Durchbruch erfolgte jedoch in den USA: hier standen – insbesondere in Texas und Louisiana – große Mengen «nassen» Erdgases zur Verfügung. Vor der Einspeisung in das Verteilernetz mußten die nassen – d.h. leicht kondensierbaren – Bestandteile wie Butan und Buten abgetrennt werden. Ausgehend von diesem Kondensat entwickelten Standard Oil und Dow ein Dehydrierungsverfahren von *n*-Buten zu Butadien. 1955 wurden bereits  $\frac{2}{3}$  des Butadiens auf diesem Wege hergestellt. Später – als die Basis Buten für den steigenden Butadienbedarf zu schmal wurde, kam das Verfahren zur Dehydrierung von *n*-Butan, das 2-Stufen-Verfahren von Phillips Petroleum und das Einstufenverfahren von Houdry hinzu. Noch heute werden auf Basis *n*-Butan und *n*-Buten in den USA 75% des Butadiens gewonnen.

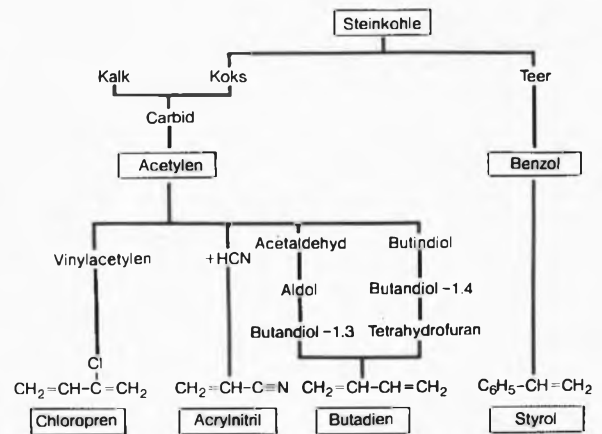


Abb.6. Die Produktion von Monomeren für Synthetikgumme, ausgehend von Kohle

Völlig verschieden verlief die Entwicklung in Europa. Sowohl süd- wie nordeuropäisches Erdgas enthält Methan, aber kaum höhere Kohlenwasserstoffe. Als Ausgangsmaterial kam also nur das leicht zu transportierende Erdöl in Frage. Da ferner in Europa ein großer Bedarf an leichtem und schwerem Heizöl – verglichen

mit Benzin – bestand, hat sich weithin die Leichtbenzinzifraktion, Naphtha, als Ausgangsmaterial für die Grundbausteine durchgesetzt. Dazu ist es nötig, die Naphtha-Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 12 C-Atomen in kleinere Bruchstücke thermisch zu zerlegen – zu «cracken».

Das petrochemische Crackverfahren<sup>5</sup> als Basis für die Synthesekautschuke in Europa und Japan hat wesentlich die technisch-wirtschaftlichen Voraussetzungen für die Synthese neuer Elastomere und ihre Einführung in die Praxis verändert. Worin bestehen diese wesentlichen Änderungen, und wie wirken sie sich aus? Die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen ist – wie der Name Cracken schon sagt – keine gezielte chemische Synthese; vielmehr bildet sich nach den Gesetzen der Thermodynamik eine große Zahl verschiedener chemischer Substanzen. Dabei werden auch Grundbausteine in technischer Menge zugänglich, die vorher nicht wirtschaftlich herzustellen waren: Isopren (als Ausgangsmaterial für den «synthetischen» Naturkautschuk) und Cyclopenten, das Monomer für den TPR-Kautschuk. Die Mengenverhältnisse der aus dem Crackverfahren erhaltenen Stoffe lassen sich durch den Einsatzstoff und vor allem durch die Verfahrensbedingungen nur relativ wenig beeinflussen.

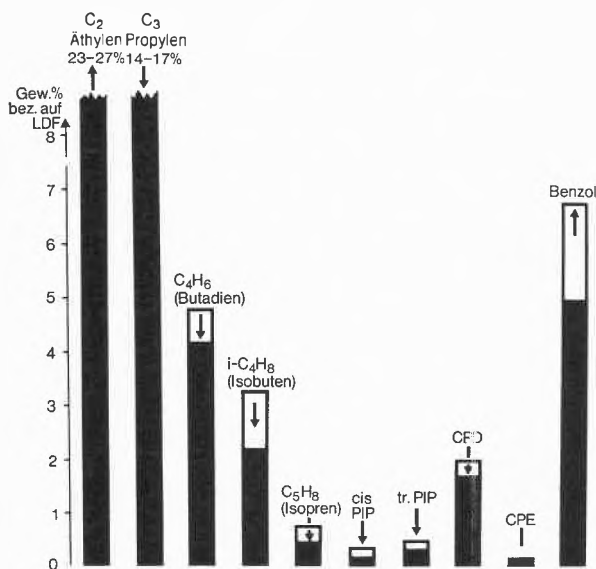


Abb.7. Crackprodukte aus Leichtbenzin (Siedebereich 40 bis 160°C) bei milden und scharfen Bedingungen der thermischen Spaltung. Die Pfeile geben die Richtung der Änderung an beim Übergang mild → scharf. Abkürzung: PIP = Pentadien-1,3, CPD = Cyclopentadien, CPE = Cyclopenten

Wie Abb.7 zeigt, sind Äthylen und Propylen bei weitem die größten Produkte. Deren Einsatzgebiet liegt aber wesentlich im Kunststoffbereich. Der Elastomerenbaustein Butadien wurde bei rasch steigendem Äthylen-

verbrauch zu einem Zwangsanzfallprodukt bei der Äthylenproduktion. Allerdings wird der Zusammenhang noch kompliziert durch den steigenden Einsatz von Butadien außerhalb des Kautschukbereichs, bei schlagfestem Polystyrol, dem Zweiphasenkunststoff ABS und bei den Bindern.

Solche gegenseitigen Abhängigkeiten bestehen auch innerhalb der einzelnen Fraktionen des Crackgemisches. Betrachten wir z.B. die C<sub>5</sub>-Fraktion: Entschließt man sich zur Isolierung des Isoprens, so stellt sich aus wirtschaftlichen und technischen Gründen sofort die Frage nach einer Isolierung und optimalen Verwertung der anderen Bestandteile dieser Fraktion: Cyclopenten, Cyclopentadien und Pentadien-1,3. Jedoch sind die zur Verfügung stehenden Mengen dieser Grundbausteine festgelegt; darin liegt eine Herausforderung an den Polymerchemiker, aus diesen Grundbausteinen besonders hochwertige Produkte herzustellen.

Am Anfang der Entwicklung eines großen Synthesekautschuks steht heute wie vor fünfzig Jahren die Frage nach der Rohstoffbasis. Das Problem selbst hat sich allerdings stark verlagert vom chemisch-wissenschaftlichen in den wirtschaftlich-technischen Bereich.

### 3. Kautschuksynthese, Polymerisation

Aus den Grundbausteinen sind in einer Polyreaktion die weitgehend linearen Kettenmoleküle aufzubauen, deren durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 100 000 und 500 000 liegen muß. Wie in der Einleitung erklärt, benötigen die Makromoleküle eine hohe Segmentbeweglichkeit im Bereich der Gebrauchstemperatur des fertigen Werkstoffs. Die Beweglichkeit der Kettensegmente darf nicht durch sperrige Seitengruppen oder durch zu starke Kristallisation behindert werden. Deshalb muß die Mikrostruktur entlang der Kettenmoleküle sorgfältig beachtet werden. Wie man aus Abb.8 ersieht, können aus einem Monomer sowohl ausgezeichnete wie auch unbrauchbare Kautschukmoleküle hergestellt werden.

Butadien als Grundbaustein für die Synthese von Kautschuk verdankt seine überragende Bedeutung nicht nur seiner guten Zugänglichkeit, sondern auch der Tatsache, daß 1,4-verknüpftes Polybutadien eine extrem tiefe Einfriertemperatur besitzt. Diese tiefe Einfriertemperatur erlaubt den Einbau von bis zu 25% Styrol oder Acrylnitril, ohne daß die charakteristischen Gummieigenschaften verlorengehen. Für die Beurteilung der Kettenbeweglichkeit bzw. des Kristallisationsverhaltens ist außer der Mikrostruktur auch noch die Verteilung, d.h. die Häufigkeit der Strukturelemente bzw. der Monomereinheiten bei Copolymeren entlang jeder Kette und von Kette zu Kette, sowie die Molekulargewichtsverteilung von erheblicher Bedeutung.

Trotz der großen Zahl von Möglichkeiten der Verknüpfung, besonders bei der Kombination von zwei oder gar

drei verschiedenen Grundbausteinen zu einem Makromolekül, verwendet man in der Technik im wesentlichen nur zwei verschiedene Verfahren: die Polymerisation in wäßriger Emulsion mit radikalbildenden Initiatoren und die Polyreaktion in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel mit Hilfe von Organometall- oder Metallkomplexverbindungen. Nur für die Herstellung von Butylkautschuk aus Isobutylen verwendet man Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ.

Struktur	Formel	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]	Kristallgitter
1,4-cis 98-99%		-95°	2°	monoklin
1,4-trans 94%		-83°	145°	pseudo-hexagonal
1,2-syndiotaktisch		-4.5°	156°	orthorhombisch

Abb. 8. Sterisch einheitliches Polybutadien, jedoch mit verschiedener Mikrostruktur: 1,4-cis-Polybutadien mit sehr tiefer Glas-temperatur und niedrigem Schmelzpunkt ist sehr gut als Elastomer geeignet, 1,4-trans-Polybutadien ist trotz der niedrigen Glas-temperatur wegen des zu hohen Schmelzpunktes kein Elastomer, dem 1,2-syndiotaktischen Polybutadien fehlen beide Voraussetzungen für ein Elastomer

Der Aufbau von weitgehend linearen Kautschukmolekülen durch radikalische Polymerisationen ist chemisch gesehen recht kompliziert, weil die wachsenden Makromoleküle entlang der Kette eine große Zahl reaktionsfähiger Gruppierungen besitzen. Diese reaktiven Zentren sollen während des Kettenwachstums keinesfalls, aber sehr wohl bei der Vulkanisation in schneller Reaktion ein Netzwerk bilden. Die Entwicklung dieser komplizierten chemischen Synthese zu einem ausgereiften Produktionsverfahren ohne detaillierte Kenntnis des Mechanismus und der Kinetik der Emulsionspolymerisation und mit völlig unzureichender Polymeranalytik ist noch immer die große Leistung der technischen Polymerchemie<sup>6</sup>; dies gilt für den Chloroprenkautschuk<sup>7</sup> wie für die Copolymerisate von Butadien mit Styrol (Buna S) und Acrylnitril (Buna N bzw. Perbunan)<sup>8</sup> in gleicher Weise.

Abgesehen von dem sogenannten Zahlen-Buna begann die stürmische Entwicklung der Lösungspolymerisation mit Organometallverbindungen nach der Entdeckung der metallorganischen Komplexkatalysatoren durch K. Ziegler. Diese Entwicklung erhielt weiteren Auftrieb durch die Erkenntnis, daß Lithiumalkyle in einer glatt verlaufenden Polyreaktion aus Isopren die Herstellung

eines 1,4-cis-Polyisoprens ermöglichen. Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation konnte man nun durch Variation des Katalysatorsystems die Struktur der Kautschukmoleküle in weiten Grenzen ändern. Innerhalb weniger Jahre wurden mehrere neue Polymere mit interessanten Eigenschaften, zumindest im Labormaßstab, hergestellt<sup>9</sup>. Abb.9 zeigt drei neue Synthesekautschuke und ein zu ihrer Herstellung geeignetes Katalysatorsystem.

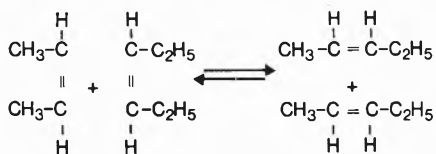
Durch die wissenschaftlichen Erkenntnisse der Polymerchemie und die wesentlich verbesserten Methoden der Polymeranalytik wurde die Synthese der neuen Elastomeren wesentlich vereinfacht. Die Verfahrensentwicklung hatte dagegen einige erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden: die bis dahin unbekannte extreme Reinheitsanforderung an Monomer und Lösungsmittel, der rigorose Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und die sichere Handhabung der äußerst reaktionsfähigen Metallalkyle. Neue Analysenverfahren, besonders die Gaschromatographie, haben geholfen, diese Hindernisse in erstaunlich kurzer Zeit zu überwinden.

Mit metallorganischen Mischkatalysatoren auf Basis von Wolfram und Molybdän können auch aus zyklischen Olefinen unter Ringöffnung ungesättigte Polymere aufgebaut werden<sup>10</sup>. Der Aufbau des Polymeren erfolgt nach den Gesetzen der «Olefin-Disproportionierung»<sup>11</sup> – Abb.10 – im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion<sup>12, 13</sup>.

Name, Struktur	Katalysator	Lösungsmittel	cis-Anteil [%]
cis-1,4-Polybutadien 	TiI <sub>4</sub> /Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzol	96
cis-1,4-Polyisopren 	TiCl <sub>4</sub> /Al (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Hexan	94
Äthylen/Propylen-Terpolymer 	VOCl <sub>3</sub> /Cl <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Hexan	—
		Äthylengehalt: 50-60 Gew.%	
		10-15 -CH=CH- je 1000 C-Atome	

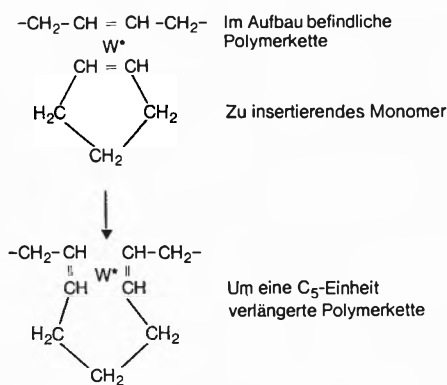
Abb.9. Wichtige neue Synthesekautschuke, hergestellt mit metallorganischen Mischkatalysatoren

Aus Cyclopenten erhält man nach dem gleichen Prinzip durch «ringöffnende Polymerisation» Polypentenamer (Abb.11). Beim TPR-Kautschuk, dessen Herstellungsverfahren bei uns entwickelt wurde, liegen die Doppelbindungen zu 80% in der trans-Form vor.



Katalysator: Metallkomplexe von Molybdän und Wolfram

Abb.10. Disproportionierung von azyklischen Olefinen, als Katalysatoren verwendet man Molybdän- oder Wolframoxid auf Trägern bei etwa 400°C oder Metallkomplexe des Wolframs oder Molybdäns in Lösung bei Raumtemperatur



W\* Aktive Spezies des Wolfram-Katalysators

Abb.11. Wachstumsschritt bei der ringöffnenden Polymerisation des Cyclopentens

Die chemische und technische Entwicklung der «Lösungskautschuke» hat bewiesen, daß die Herstellung von neuen Elastomeren sozusagen nach dem Reißbrett möglich ist: eine große Zahl verschiedener Elastomertypen ist nach wirtschaftlichen Verfahren zum Teil mit eleganten Lösungsvorschlägen zugänglich. Die Ausarbeitung eines optimalen Produktionsverfahrens für ein Elastomer vorgegebener Struktur ist heute in wenigen Jahren möglich – einfallreiche Forscher und den Einsatz erheblicher finanzieller Mittel vorausgesetzt.

#### 4. Einführung in die Praxis

Der Weg von einem neuen Elastomer bis zum fertigen Gebrauchsgegenstand ist dagegen lang und risikoreich. Bei Gläsern, Metallen und den meisten Thermoplasten bekommt der Hersteller von Gebrauchsgütern mit dem Werkstoff die physikalischen Eigenschaften geliefert. Diese Eigenschaften bleiben bei der weiteren Verarbeitung praktisch unverändert. Der Hersteller von Autoreifen, Dichtungen und Schläuchen dagegen schafft die physikalischen Eigenschaften wie Härte, Elastizität und Bruchdehnung selbst durch den von ihm durchgeführten

Netzwerksaufbau. Die Herstellung einer vulkanisationsfähigen Kautschukmischung und die Vulkanisation selbst besteht aus einer Vielzahl von physikalisch-chemischen Vorgängen, die heute noch keineswegs befriedigend geklärt sind.

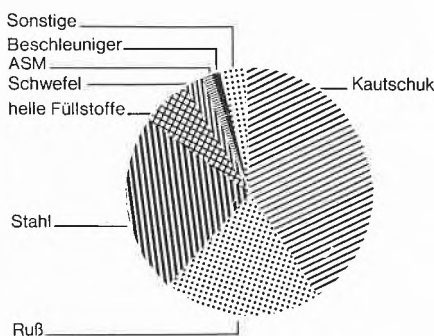


Abb.12. Die Bestandteile eines Stahlcord-Reifens für Lastwagen. Der Kautschukanteil liegt unter 40 Gew.-%. Die hellen Füllstoffe bestehen zum großen Teil aus hochdisperser Kieselsäure, ASM = Alterungsschutzmittel

Abb.12 gibt als Beispiel die «Inhaltsstoffe» eines LKW-Reifens moderner Bauart an. In einer großen Zahl verschiedener Verfahrensschritte wird aus diesen Stoffen – der Elastomer-Anteil beträgt z.B. in der Lauffläche nur etwa 35 bis 40 Gew.-% – ein chemisch wie physikalisch anisotroper Körper aufgebaut. Dieser Körper wird in seine endgültige Form gepreßt und in einer einzigen, noch dazu komplizierten chemischen Reaktion (in 30 bis 40 Minuten bei 140 bis 150°C) in ein dreidimensional vernetztes Vielkomponentensystem – gewissermaßen ein Riesenmolekül – verwandelt.

Für die im Markt eingeführten Elastomere sind in jahrelanger sorgfältiger Entwicklungsarbeit viele Beziehungen zwischen Chemie, Physik und Technologie rein empirisch und ermittelt und wenigstens teilweise gesichert. Bei der Beurteilung neuer Elastomere geht man zunächst von Analogien aus, die auf den Untersuchungen und den Erfahrungen mit bekannten Elastomeren basieren.

Zu den einzelnen Verarbeitungsstufen sind Modellversuche entworfen und standardisiert worden. Unter den Bedingungen dieser Modellversuche wird das neue Elastomer geprüft und mit bekannten Elastomeren verglichen; beispielsweise wird die optimale Vulkanisationsrezeptur für bestimmte Bauelemente eines LKW-Reifens mit verschiedenen Sorten verstärkender Ruße und Öle ermittelt, der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion studiert und die physikalischen Eigenschaften an Probekörpern vor, während und nach einer künstlichen Alterung gemessen. Die Ergebnisse dieser Modellversuche sind häufig recht genau und gut repro-

duzierbar, aber natürlich ist die Wirklichkeit mit dem Modell nicht deckungsgleich. Immerhin geben diese Versuche einen guten Überblick über die potentiellen Einsatzgebiete des neuen Elastomers und seine Vor- und Nachteile gegenüber den zukünftigen Konkurrenten auf dem Kautschukmarkt. Die bis zu diesem Stadium der Entwicklung benötigten Substanzmengen in der Größenordnung 5 bis 50 kg sind zur Not auch mit improvisierten Laborapparaturen relativ einfach herzustellen.

Nach den Ergebnissen der eben skizzierten Modellversuche ist zu entscheiden, ob das neue Elastomer in die erweiterte anwendungstechnische Prüfung genommen werden soll. Ein wichtiges Ziel dieser Prüfung ist die Erfassung und Beurteilung des Verarbeitungsverhaltens, das sich nur sehr unvollkommen in Modellversuchen mit verkleinertem Maßstab charakterisieren läßt. Deshalb ist jetzt eine leistungsfähige Technikumsanlage zur Herstellung des Elastomeren nötig; diese Anlage soll einerseits noch Variationen am molekularen Aufbau des Elastomeren zulassen, gleichzeitig aber auch die ausgewählten Typen praktisch unter den späteren Produktionsbedingungen zu erzeugen gestatten. Ist, wie im Falle des Polypentenamer, das Monomer (Cyclopenten) nicht im Handel erhältlich, so muß eine entsprechende Anlage für das Monomer erstellt und betrieben werden. Auch wenn diese breit angelegten Untersuchungen sich zur Zufriedenheit entwickeln, ist noch keine sichere Prognose über Einsatzgebiete bzw. über den Marktanteil bei einem vorgegebenen Preis möglich. So wurde beispielsweise das 1,4-*cis*-Polybutadien konzipiert und in den Markt eingeführt als ein Produkt, das den Naturkautschuk besonders im LKW-Reifen mit Vorteil ersetzen sollte. Der sehr gute Abriebwiderstand und die guten dynamischen Eigenschaften des Netzwerkes – besonders nach der Alterung – sprachen dafür. Schwierigkeiten in der Verarbeitung ließen sich durch Zusatz von Naturkautschuk beherrschen. Die Praxisversuche mit Polybutadien-haltigen Laufflächen auf LKW-Reifen zeigten jedoch schwerwiegende Nachteile, besonders die gefürchteten Stollenausbrüche. Danach schien das Polybutadien als großer Synthesekautschuk keine rechte Chance mehr zu haben. Auf der Suche nach anderen Einsatzgebieten fand man die erheblichen Vorteile, die der neue Kautschuk im Verschnitt mit SBR in der PKW-Lauffläche bot. Ohne dieses neue Einsatzgebiet hätte das Polybutadien seinen Siegeszug nicht antreten können. Das große Angebot an C<sub>4</sub>-Schnitten und damit die fallende Tendenz des Butadien-Preises hat die Nachfrage nach dem Polybutadien wesentlich gefördert.

Auch die Entwicklung des Äthylen-Propylen-Kautschuks gibt ein Beispiel für die Problematik der Entwicklung neuer Elastomere: «Ein Elastomer auf der Basis von Äthylen und Propylen wird schließlich auch den preiswertesten Synthesekautschuk geben: Der ausgezeichnete Widerstand gegen Oxydation wird teure Stabilisatoren entbehrlich machen. Die guten Vulkanisi-

sationseigenschaften, auch bei hoher Füllung mit Ruß und Öl, werden den breiten Einsatz im PKW-Reifen bringen.»

Mit diesen plausiblen Argumenten wurde die Markteinführung des neuen Elastomers begleitet. Jedoch: Zum Aufbau eines guten Netzwerkes durch Schwefelvulkanisation braucht man relativ teure Termonomere, was die Rohstoffkosten erhöht. Um die hervorragenden Alterungseigenschaften zu erzielen, müssen bei der Isolierung des Elastomers nach der Polymerisation Schwermetallspuren entfernt werden, was die Herstellkosten erhöht. Beim Aufbau von PKW-Reifen zeigen sich erhebliche verarbeitungstechnische Probleme. Deshalb ist dieses neue Elastomer entgegen der Prognose kein Reifenkautschuk geworden; dafür hat es auf vielen Spezialgebieten einen erheblichen technischen Fortschritt gebracht.

Auch die Entwicklung des Polypentenamers ist – wie sollte es anders sein – von den geschilderten Problemen nicht verschont geblieben. Im Gegensatz zu Polybutadien und EPDM ist das Monomer, Cyclopenten, nicht frei auf dem Markt erhältlich. Cyclopenten läßt sich nach einem bei Bayer entwickelten Verfahren aus Dicyclopentadien herstellen. Cyclopenten kann auch in einem kombinierten Verfahren gleichzeitig mit Isopren aus dem C<sub>5</sub>-Schnitt gewonnen werden. Beide Verfahren liefern ein hochreines Monomer, das für die Produktion von Polypentenamer gut geeignet ist. Wirtschaftlich gesehen haben beide Verfahren ihre eigenen Vor- und Nachteile.

Die Ausarbeitung des kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens ist weitgehend abgeschlossen<sup>14</sup>. Die einzelnen Verfahrensschritte entsprechen in groben Zügen denen für 1,4-*cis*-Polybutadien. Der völlig andersartige Mechanismus der Polymerisation durch Metathese erfordert allerdings eine Reihe wesentlicher verfahrenstechnischer Änderungen. Das erste Stadium der anwendungstechnischen Prüfung ist abgeschlossen. Dabei hat das Polypentenamer eine Reihe sehr interessanter Eigenschaften gezeigt: hohe Festigkeit und gute Klebrigkeit des Kautschuks und der unvulkanisierten Mischungen sowie die Kristallisation unter Dehnung zeigen Analogien zum Naturkautschuk. Die hohe Füllbarkeit mit Ruß und Öl, der ungewöhnlich hohe Widerstand der Polypentenamer-Moleküle gegen thermischen und mechanischen Abbau und die relativ niedrige Strukturfestigkeit und der niedrige Abrieb zeigen eine gewisse Verwandtschaft zum Polybutadien. Die zweite Phase der erweiterten anwendungstechnischen Prüfung ist in vollem Fluß. Hier sind Probleme aufgetreten, an deren Lösung wir zur Zeit intensiv arbeiten; es wäre verfrüht, darüber heute zu berichten.

Nicht nur aus neuen Monomeren wie Cyclopenten wachsen durch neue Erkenntnisse der Polymerchemie neue Elastomere und damit potentiell neue Rohstoffe für die Gummi-Industrie. Auch aus ganz alten Grundbausteinen werden neue Elastomere geschaffen – rich-

tiger gesagt: alte Elastomere wiederentdeckt und nach neuen Erkenntnissen abgewandelt.

Dafür noch ein Beispiel in aller Kürze: Die Polyreaktion von Butadien mit Lithiumalkyl in Gegenwart von Donatoren, z.B. Äthern, liefert Polybutadien mit einem Gehalt an seitenständigen Vinylgruppen von 20 bis 70% nach Wunsch<sup>15</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hoch und die Molgewichtsverteilung extrem eng. Polymere dieser Struktur wurden schon vor vielen Jahren hergestellt und geprüft. Die Prüfergebnisse ließen nichts Gutes hoffen, und die Forscher konzentrierten sich auf die Entwicklung von Polybutadien mit möglichst hohem *cis*-Gehalt.

Die veränderte Rohstoffsituation in der Petrochemie, besonders der empfindliche Mangel an Styrol, neue Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Verarbeitbarkeit und Molgewichtsverteilung und der dringende Wunsch nach PKW-Reifen mit maximal hoher Rutschsicherheit, auch auf Kosten der Verschleißfestigkeit<sup>16</sup>, sprechen für ein Polybutadien mit etwa 50% an seitenständigen Vinylgruppen. Mehrere große Synthetikgummihersteller arbeiten intensiv an diesem Projekt. Auch dieses neue Elastomer bringt neue Probleme und damit eine neue Herausforderung für unsere Wissenschaftler und Techniker.

#### Literaturverzeichnis

- 1 L.R.G. Treload, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2. Auflage, Oxford University Press, 1967.
- 2 G. Alliger und I.J. Sjöthum, *Vulcanisation of Elastomers*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1963.
- 3 A. Talalay und M. Mayar, *Synthetic Rubber from Alcohol*, Interscience Publishers, New York 1945.
- 4 C. Heuck, *Chemiker-Ztg.* 94 (1970) 147.
- 5 A.H. Weiss, *Hydrocarbon Processing* 48 (1969) 125.
- 6 H. Logemann und G. Pampus, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 23 (1970) 479.
- 7 A.M. Neal und L.R. Mayo, in *Synthetic Rubber*, S. 767 (Editor: G.S. Whitby), John Wiley and Sons, Inc., New York 1954.
- 8 W. Hofmann, *Nitrilkautschuk*, Berliner Union, Stuttgart 1965, englisch in *Rubber Chem. & Techn.* 36/37 (1963/1964).
- 9 J.P. Kennedy und E.G.M. Törnquist, *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Part II, in *High Polymers* (Editor: H. Mark), Interscience Publishers, New York 1969.
- 10 G. Natta, G. Dall'Asta und G. Mazzanti, *Angew. Chem.* 76 (1964) 765.
- 11 R.L. Banks und G.C. Baily, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 3 (1964) 179.
- 12 E.A. Ofstead und N. Calderon, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 21.
- 13 G. Pampus und G. Lehnert, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 14 W. Graulich, W. Swodenk und D. Theisen, *Hydrocarbon Processing* 1972 (December) 71.
- 15 R.L. Bebb, *Rubber Chem. & Techn.* 45 (1972) 1252.
- 16 A.E. Oberster, T.C. Bouton und J.K. Valaitis, *Angew. Makromol. Chem.* 29/30 (1973) 291.



### Some Aspects of the Polymerization of Conjugated Diolefins by Transition Metal Catalysts\*

By L. Porri\*\*

One of the most interesting features of the polymerization of conjugated diolefins by transition metal catalysts is the ability to yield macromolecules with monomeric units all having the same structure. It is well known, for example, that butadiene can give macro-

molecules made up almost exclusively of 1,2 or *cis*-1,4 or *trans*-1,4 units, depending on the catalyst used. Similarly, all *cis*-1,4 or *trans* 1,4-polymers can be obtained from isoprene, pentadiene, and other conjugated diolefins.

In spite of the vast amount of data available, little is known about the factors that determine the structure of the monomeric units. A few data are sufficient to give an indication of the complexity of the problem. 1) The homogeneous  $AlR_3-Ti(OR')_4$  system ( $R, R' =$  alkyl groups) gives polymers having a 1,2 structure with butadiene, whereas it gives polymers with a *cis*-1,4

\* Shortened text of the communication

\*\* Dr. L. Porri

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico  
Piazza Leonardo da Vinci 32  
I-20133 Milano

structure with pentadiene<sup>1,2</sup>. 2) Catalysts prepared from  $\text{Co}(\text{acac})_2$  and  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  or aloxanes (compounds derived from the reaction of  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  with  $\text{H}_2\text{O}$ , 2:1) give butadiene polymers with a *cis*-1,4 structure (> 90%), in both aliphatic and aromatic solvents. Pentadiene behaves differently from butadiene: the  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{Co}(\text{acac})_2$  system gives polymers composed of 55% *cis* unit and 45% 1,2 units in benzene, and polymers composed of 90% 1,2 units in heptane, whereas the catalyst from aloxanes gives *cis*-1,4 polymers (90 to 92%) in both benzene and heptane<sup>3,4</sup>. 3)  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiI}$  gives *trans*-1,4 polybutadiene whereas  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiCl}$  or  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiOCOCF}_3$  give predominantly *cis* polymers<sup>5,6</sup>.

It appears from these examples that several factors (solvent, nature of the aluminium compound, groups bonded to the transition metal) are able to affect the polymer microstructure. It also appears that a given catalyst can yield macromolecules with different microstructure from different monomers.

It is not possible at present to give a complete interpretation of the experimental findings concerning the control of microstructure, but some of them at least can be rationalized.

It is now well established that the growing polymer chain is bonded to the transition metal of the catalyst by a  $\pi$ -allylic bond and that the incoming monomer is inserted into the transition metal-allylic bond.

The insertion of the incoming monomer can be schematically represented as in Fig. 1.

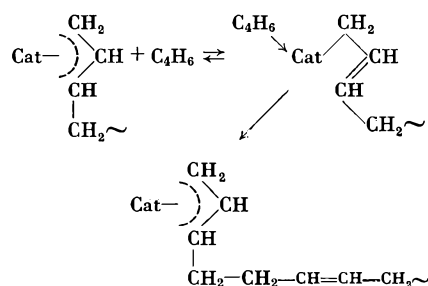


Fig. 1

The incorporation occurs in two steps: 1) coordination of the monomer to the transition metal of the catalyst with formation of a short-lived  $\sigma$ -allylic species; this step is rapidly reversible; 2) transfer of the  $\sigma$ -allyl to the coordinated monomer, with reformation of a  $\pi$ -butenyl bond.

Evidence supporting the first step comes from NMR studies, which have shown that addition of a diolefin to solutions of a  $\pi$ -butenyl derivative of a transition metal results in immediate collapse of the allylic *syn* and *anti* protons, indicating a rapid site exchange for these protons<sup>7</sup>. The reformation of the  $\pi$ -butenyl bond

after second step is also shown by NMR studies using both deuterated and non-deuterated diolefins<sup>8,11</sup>.

It is known that a  $\pi$ -butenyl system can exist in two isomeric forms, *syn* and *anti*. It is an obvious consequence of scheme 1 that a *trans*-1,4 unit can derive only from a *syn*- $\pi$ -butenyl group (that is, when the last polymerized unit is in the *syn* form), whereas a *cis*-1,4 unit can be obtained only when the last polymerized unit is in the *anti* form (Fig. 2). The problem is therefore to determine what causes the formation of an *anti* rather than a *syn* butenyl group during polymerization. Various observations suggest that the formation of *syn* vs. *anti* butenyl units depends on the mode of coordination of the monomer. It must be remembered, of course, that an *anti* unit may easily isomerize to a *syn* one.

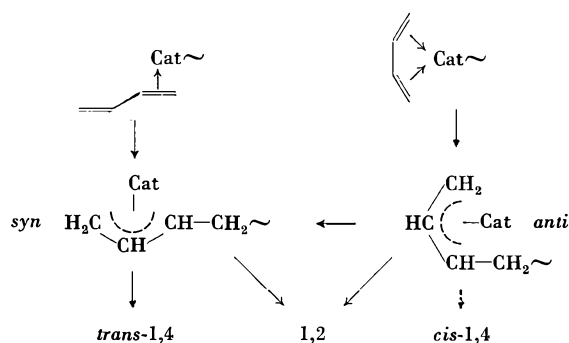


Fig. 2

Evidence exists, however, indicating that a *syn*- $\pi$ -butenyl system can also give a 1,2 unit, in addition to a *trans*-1,4 unit.

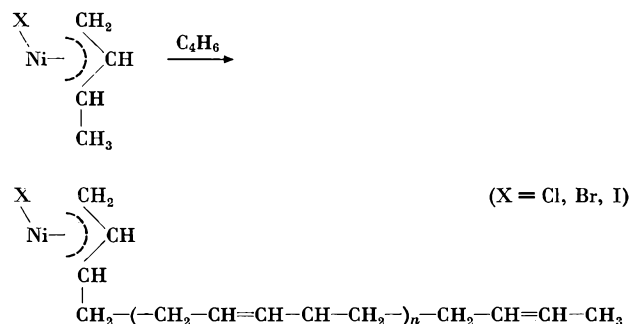
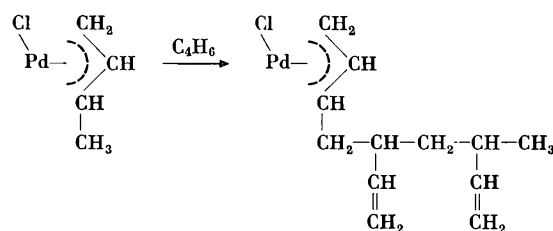


Fig. 3



The complex *syn*- $\pi$ -butenyl-PdCl, for instance, reacts with butadiene<sup>12,13</sup> at the most substituted end of the unsymmetrical allylic moiety to give a 1,2 unit (Fig. 3). It is interesting to observe that *syn*- $\pi$ -butenyl-NiX (X = Cl, Br, I) gives a 1,4 unit on reaction with C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, the incoming monomer reacting in this case at the least substituted carbon of the allylic moiety<sup>5</sup>.

No explanation is possible at present for the different behaviour of the two  $\pi$ -butenyl systems, which both have a *syn* structure.

Some findings suggest that an *anti*- $\pi$ -butenyl system can also give a 1,2 unit, in addition to a *cis*-1,4 unit. Several years ago a cobalt complex capable of dimerizing butadiene to 5-methyl-1,3,6-heptatriene was isolated<sup>14</sup>. The catalysis occurs by hydrogen abstraction with formation of a Co-H bond, which on reaction with the coordinated butadiene gives an *anti*- $\pi$ -butenyl system. This system then reacts with butadiene at the most substituted end of the allylic moiety to give the starting complex<sup>15</sup>.

In this case the butadiene dimer is eliminated, but with a different complex the reaction could continue to give a 1,2 polybutadiene.

From what we have seen the situation can be summarized as follows (Fig. 2): a *syn* butenyl group can give rise to *trans*-1,4 or 1,2 units; an *anti* group can give rise to *cis*-1,4 or to 1,2 units. It should be noted at this point that while we can visualize some of the factors that determine the formation of *syn* vs. *anti* units (mode of coordination, possible *anti*  $\rightarrow$  *syn* isomerization) little is known of the factors that determine the formation of a 1,2 rather than of a 1,4 unit.

It seems that most of the experimental findings can be accommodated on the basis of the following hypotheses:

- 1) the mode of coordination of the monomer depends
  - a) on the coordinative unsaturation at the transition metal and also b) on the bulkiness of ligands bonded to it (bulky groups prevent the coordination of the monomer as a bidentate ligand; a higher unsaturation favors the coordination of the monomer as a bidentate ligand).
- 2) The rate of isomerization of an *anti*- to a *syn*- $\pi$ -butenyl system depends on the nature of the transition metal and also on the nature of the anionic ligands. It is also affected by substituents on the butenyl group and this could explain the different behaviour of the various diolefins in polymerization.
- 3) The mode of reaction of the  $\pi$ -butenyl group, i.e. whether it reacts with the incoming monomer at the least or at the most substituted carbon of the unsymmetrical allylic moiety, may also be affected by substituents on the butenyl ligand. This could explain the different behaviour of butadiene and pentadiene by the AlR<sub>3</sub>-Ti(OR')<sub>4</sub> system<sup>1,2</sup>.

In spite of the fact that the elucidation of the factors that govern the polymer microstructure is still very

difficult new polymers of controlled microstructure are continually being produced, some of which are of practical interest.

Three achievements seem to be worth mentioning in the field of polymers having interest as potential elastomers:

1. Polybutadiene having an exceptionally high *cis* content (> 99%) has been obtained by SNAM Progetti (a Division of ENI, an Italian state-owned company) using catalysts derived from uranium [( $\pi$ -C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UCl + AlEtCl<sub>2</sub>; U(OMe)<sub>n</sub> + AlEt<sub>3</sub> + AlEtCl<sub>2</sub>]. This new polybutadiene is reported to possess a number of properties (processability, extrusion behaviour, tensile and tear strength, heat-built-up) superior to those of the *cis* polybutadienes prepared by Ti, Co and Ni catalysts<sup>16</sup>.
2. Propylene-butadiene copolymers having a regular alternating structure have been prepared by Japanese workers, using catalysts derived from titanium or vanadium<sup>17</sup>. The copolymers possess interesting elastomeric properties.
3. Butadiene-pentadiene copolymers in which the butadiene units are all *trans*-1,4 and the pentadiene units are approximately 60% *trans*-1,4 and 40% 1,2 have been evaluated as general purpose rubber. The copolymers having 30 to 35% by weight of pentadiene are amorphous at room temperature but crystallize under stretching. The elastomeric properties of these copolymers, which may represent an interesting utilization of pentadiene, have been found to be intermediate between those of SBR and of *cis*-polybutadiene/SBR 35/65 blend<sup>18,19</sup>.

In conclusion the present situation concerning the polymerization of conjugated diolefins can be summarized as follows.

- 1) In the field of synthesis there are continuous developments, with the preparation of new polymers having controlled microstructures, indicating that the possibilities of transition metal catalysts have probably not yet been completely explored.
- 2) In the field of mechanistic studies the situation is characterized by a steady acquisition of new data, which is gradually broadening our understanding of the catalysis of diolefin polymerization by transition metal systems.

## References

- 1 G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, and G. Stoppa, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 114.
- 2 G. Natta, L. Porri, and A. Carbonaro, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 126.
- 3 L. Porri, A. di Corato, and G. Natta, *Eur. Polymer J.* 5 (1969) 1.
- 4 P. Racanelli and L. Porri, *Eur. Polymer J.* 6 (1970) 751.
- 5 L. Porri, G. Natta, and M. C. Gallazzi, *J. Polymer Sci. (C)* 16 (1967) 2525.

- 6 F. Dawans and Ph. Teyssié, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 10 (1971) 261, and references cited therein.
- 7 R. P. Hughes and J. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 7723.
- 8 M. I. Lobach, V. A. Korner, I. Ku. Tsereteli, G. P. Kondratenkov, B. D. Babitskii, and V. I. Klepikova, *J. Polymer Sci. (B)* 9 (1971) 71.
- 9 V. A. Korner and M. I. Lobach, *J. Polymer Sci. (B)* 10 (1972) 177.
- 10 R. Warin, Ph. Teyssié, P. Bourdaudurg, and F. Dawans, *J. Polymer Sci. (B)* 11 (1973) 177.
- 11 V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Korner, M. I. Lobach, and L. A. Churlyayeva, *J. Polymer Sci. (B)* 11 (1973) 193.
- 12 Y. Takabashi, S. Sakai, and Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.* 16 (1969) 177.
- 13 D. Medema and R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 304.
- 14 G. Natta, U. Giannini, P. Pino, and A. Cassata, *Chim. Ind. (Milan)* 47 (1965) 524.
- 15 G. Allegra, F. LoGiudice, G. Natta, U. Giannini, G. Fagherazzi, and P. Pino, *Chem. Commun.* 1967, 1263.
- 16 M. Bruzzone, A. Mazzei, and G. Giuliani, *Rubber Chem. & Techn.*, in press.
- 17 J. Furukawa, *Angew. Makromol. Chem.* 23 (1972) 189.
- 18 L. Porri, A. Carbonaro, and F. Ciampelli, *Makromol. Chem.* 61 (1963) 90.
- 19 A. Carbonaro, V. Zamboni, G. Novajra, and G. Dall'Asta, *Rubber Chem. & Techn.*, in press.



## Über die Synthese von Polyätherester-Block-Copolymeren \*

Von G. K. Hoeschele \*\*

Herrn Prof. Dr. Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

### Summary

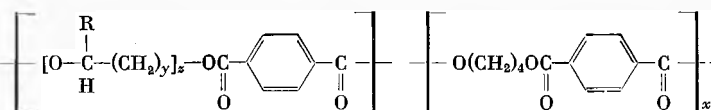
Segmented polyether esters prepared by ester interchange from dimethyl terephthalate, polyalkylene ether glycols and 1,4-butanediol represent a novel class of thermoplastic high performance elastomers. The synthesis of high molecular weight copolyesters by melt condensation and solid phase polymerization as well as the effect of the polyether glycol structure on the polymerization and the physical properties of the resulting polymers are investigated.

### 1 Einführung

Die sich von den Polykondensationsprodukten aromatischer Dicarbonsäuren, niedermolekularen Polyalkylenätherglykolen und kurzkettigen Diolen ableitende Polymerklasse der segmentierten Polyätherester hat erst in jüngster Zeit technische Bedeutung erlangt. Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von J. C. Shivers<sup>1</sup> wurde von dem Elastomer Chemicals Department der DuPont Company eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Elastomere auf Polytetramethylen-terephthalat (4GT)-Basis entwickelt, die in den

letzten Jahren in der Patent<sup>2</sup>- und Fachliteratur<sup>3-7</sup> ausführlich beschrieben wurden.

In dem vorliegenden Referat soll die Diskussion auf die technisch interessanten Copolyester, welche im Umesterungsverfahren aus Dimethylterephthalat (DMT), Polyalkylenätherglykolen (Mol.-Gew. 600 bis 2000) und 1,4-Butandiol (4G) erhältlich sind, beschränkt werden. Als Polyätherkomponente kommen hauptsächlich Polyäthylenoxidglykol (PO2), Polypropylenoxidglykol (PO3) und Polytetramethylenoxidglykol (PO4) in Frage. Die so hergestellten Polyätherester lassen sich strukturmäßig als Random-Block-Copolymere einstufen, die in statistischer Verteilung innerhalb desselben Makromoleküls sich wiederholende Weich- und Hartsegmente der folgenden Zusammensetzung aufweisen:



R = H, CH<sub>3</sub>; y = 1, 3; z = 8 bis 50

Weichsegment

Mol.-Gew. 1132

(für Polyalkylenoxid Mol.-Gew. 1000)

4GT Hartsegment

Mol.-Gew. 220

\* Mitteilung Nr. 306

\*\* Dr. Günther K. Hoeschele  
E. I. DuPont de Nemours & Company  
Elastomer Chemicals Department  
Research Division  
Wilmington, Delaware 19898  
U. S. A.

Die Blockstruktur beruht einerseits auf der Verwendung von Polyalkylenoxidglykolen als Ausgangsmaterial,

andererseits auf der durch die Stöchiometrie bedingten Bildung von längeren 4GT-Blöcken. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse soll in Abb.1 die Verteilungsfunktion der 4GT-Sequenzlänge eines unter Gleichgewichtsbedingungen hergestellten Polyätheresters gezeigt werden<sup>6</sup>. Da unter diesen Umständen Esteraustausch zwischen allen Estergruppen stattfindet, ergibt

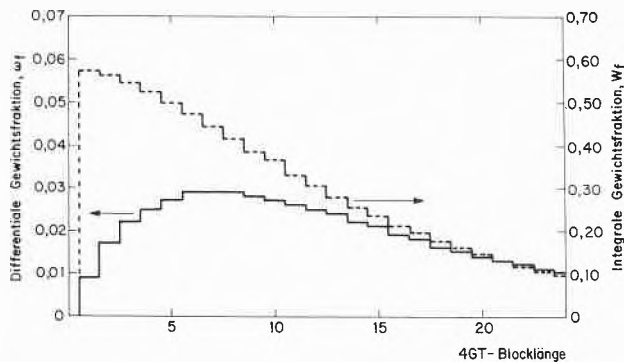


Abb. 1. Integral- und Differentialverteilungsfunktion der 4GT-Sequenzlänge eines im Umesterungsverfahren in der Schmelze hergestellten Polyätheresters

Hartsegmentkonzentration: 57,5% 4GT (87,4 Mol-%)  
Weichsegmentkonzentration: 42,5% PO4T (12,6 Mol-%)  
Mol.-Gew. PO4: 1000

sich eine geometrische Verteilungsfunktion. Während die prozentualen Gewichtsanteile von Hart- und Weichsegmenten des in Abb.1 beschriebenen Copolyesters sich wenig unterscheiden, verschiebt sich das Verhältnis auf molarer Basis zu nahezu 7:1. Die Verteilungsfunktion sagt aus, daß der Anteil von Hartsegmenten, die aus mindestens zehn 4GT-Einheiten aufgebaut sind, sich auf etwa 36% des Polymeren beläuft. Diese Blockstruktur des Hartsegments ist für den teilkristallinen Charakter der aromatischen Polyätherester und die sich daraus ableitende räumliche Entmischung der Weich- und Hartsegmente verantwortlich.

Die Zweiphasenstruktur dieser Polymergruppe besteht somit aus kontinuierlichen Bereichen von kristallinen 4GT-Hartsegmenten, die als räumliche Vernetzungsstellen für die amorphen Polyätherester-Weichsegmente dienen. Die daraus resultierende dreidimensionale Netzstruktur zeichnet sich unterhalb des Schmelzpunkts des Hartsegments durch hohe Stabilität aus, ist jedoch thermo-reversibel, worauf die thermoplastische Natur dieser Polymerklasse beruht. Die charakteristischen Merkmale der Polyätherester sind sowohl eine sehr niedrige Glasumwandlungs-Temperatur ( $T_g$ ) der amorphen Polyätherphase als auch ein hoher Schmelzpunkt ( $T_s$ ) der kristallinen Polyesterbereiche, wie in dem in Abb.2 dargestellten typischen Thermogramm veranschaulicht wird. Aufgrund der großen Differenz dieser beiden Umwandlungstemperaturen bietet diese Stoffklasse eine außergewöhnliche Kombination von Tief- und Hochtemperatureigenschaften.

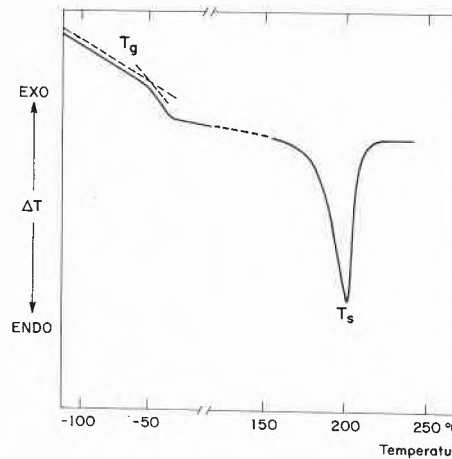


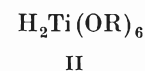
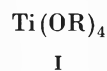
Abb. 2. Typisches DSC-Diagramm eines Polyätherester-Block-Copolymeren (Polymeres wie in Abb.1)

## 2 Herstellung durch Polykondensation in der Schmelze

### 2.1 Allgemeines

Die Synthese von hochmolekularen Polyätherestern läßt sich im Prinzip analog zu den bekannten Umesterungsverfahren zur Herstellung von Polyäthylenterephthalat durchführen, jedoch müssen bei der Wahl des Katalysators und der Polymerisationsbedingungen die besonderen Verhältnisse dieses Polymersystems\* berücksichtigt werden.

Als Umesterungs- und Polykondensationskatalysatoren haben sich in erster Linie die Ester der Orthotitansäure<sup>8</sup> (I), die Alkali- und Erdalkalisalze der bereits von Meerwein<sup>9</sup> beschriebenen Alkoxotitansäure<sup>10</sup> (II) sowie die Umsetzungsprodukte von (I) mit Erdalkalisalzen aliphatischer Monocarbonsäuren<sup>2</sup> bewährt.

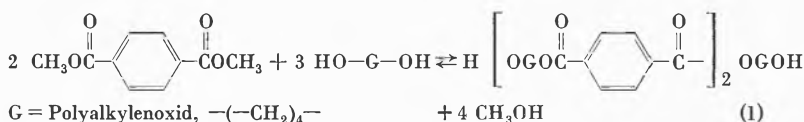


Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden hauptsächlich mit dem letztgenannten Katalysatortyp durchgeführt, der durch Umsetzung von Tetrabutyltitanat mit Magnesiumacetat hergestellt wurde.

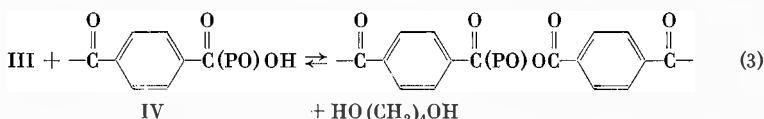
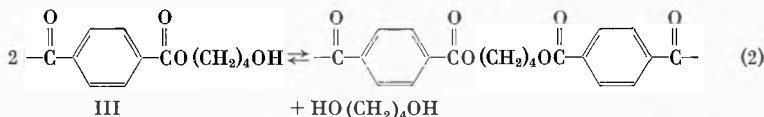
Bei der Herstellung von Polyätherestern im Laboratoriumsmaßstab werden die günstigsten Ergebnisse im Zweistufenverfahren erzielt, und zwar erfolgt in der ersten Stufe die Umesterung von Dimethylterephthalat mit Polyalkylenätherglykol und 1,4-Butandiol bei 200°C unter Bildung eines Vorpolymerisats, während die eigentliche Polykondensation bei 250°C im Vakuum durchgeführt wird. Dabei wird das Butandiol im Über-

\* Der besseren Übersicht wegen werden nachstehend lediglich Untersuchungen mit Polyätherestern beschrieben, welche eine einheitliche Hartsegmentkonzentration von 57,5 bis 60,0% 4GT-Einheiten aufweisen.

## 1. Stufe (Umesterung)



## 2. Stufe (Polykondensation)



PO = Polyalkylenoxid

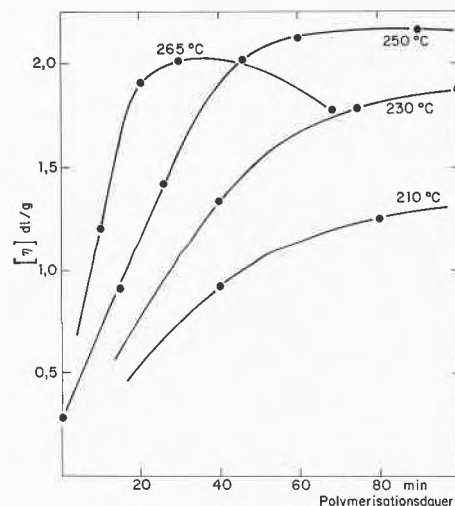


Abb. 3. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Weichsegment: PO 4 (Mol.-Gew. 1000); Druck: 0,03 Torr; Katalysator<sup>2</sup>:  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ , Ti-Konzentration: 0,22 mM/100 g Polymeres

schuß (etwa 50 Mol-%) zugesetzt, um die Umesterungsreaktion zu beschleunigen. Der chemische Reaktionsverlauf beider Stufen läßt sich durch die folgende Gleichungen schematisch darstellen:

Wie ersichtlich ist, kann die Polykondensationsreaktion sowohl nach Gl. (2) als auch nach Gl. (3) verlaufen, jedoch muß zumindest einer der beiden Reaktionspartner die 4-Hydroxybutylterephthalat-Struktur (III) aufweisen, um die Polykondensation durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes voranzutreiben. Eine Esteraustauschreaktion zwischen zwei sich von Polyätherglykolen ableitenden Endgruppen (IV) ist ebenfalls möglich, allerdings führt diese Reaktion nicht zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes, da die Makroglykole nicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden können. Vom kinetischen Standpunkt aus gesehen, ist die Reaktion (2) zweifelsohne begünstigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des alternativen Polymerisationsmechanismus ist weitgehend von der Struktur der Polyätherkomponente abhängig, wie später gezeigt wird.

Da es sich bei der Polykondensation um eine typische Gleichgewichtsreaktion handelt, hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit bei konstanter Katalysatorkonzentration von der effektiven Entfernung der Diolkomponente aus der Polymermasse ab und ist somit in erster Linie von dem Druck<sup>5</sup> und der Polymerisationstemperatur abhängig. Der Einfluß des letzteren Parameters auf den Polykondensationsverlauf wird in Abb. 3 gezeigt. Die erhaltenen Befunde lassen klar erkennen, daß bei 250 °C optimale Resultate erzielt werden. Bei höheren Temperaturen macht sich der gleichzeitig verlaufende Kettenabbau stark bemerkbar, wodurch letzten Endes ein niedrigerer Polymerisationsgrad erhalten wird.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Reaktortyp. Da die Schmelzviskosität während der Polykondensation bei einem maximalen Polymerisationsgrad etwa 50000 Poise erreichen kann, ist eine wirksame Durchmischung der hochviskosen Polymermasse nur in sehr beschränktem Umfang möglich. Daher hängt die Kinetik der Polykondensation in diesem Stadium von der Diffusionsgeschwindigkeit des Butandiols zur Polymeroberfläche ab. Dieser Vorgang wird sehr begünstigt, wenn während der Polykondensation die Bedingungen einer Dünnschichtpolymerisation angestrebt werden, da nach dem Fickschen Gesetz die Diffusionsgeschwindigkeit

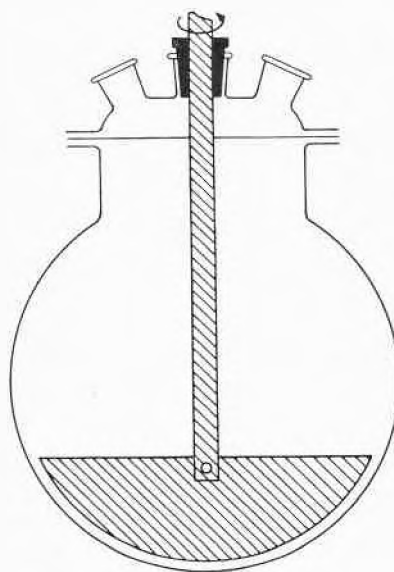


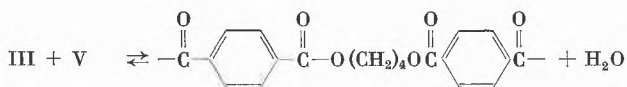
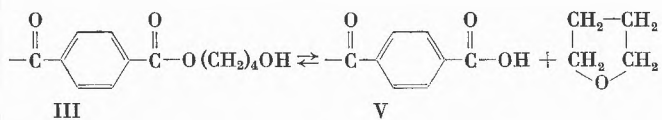
Abb. 4. Laboratoriumsapparatur zur Herstellung von Polyätherestern im Schmelzkondensationsverfahren

umgekehrt proportional zu der Schichtdicke ist. Im Laboratoriumsansatz wird dies durch die Verwendung einer Polymerisationsapparatur erreicht, deren Rührer der Form des Reaktors angepaßt ist (siehe Abb.4)<sup>2</sup>. Dabei wird die Schichtdicke der Polymerschmelze während der Polykondensation durch den Abstand des Rührers von der Wand des Reaktors kontrolliert. Um außerdem ein möglichst günstiges Verhältnis von Oberfläche/Volumen zu erhalten, werden lediglich etwa 20% des Volumens ausgenutzt.

Aufgrund der hohen Temperatur ist es notwendig, die Polykondensation in Gegenwart von geeigneten Alterungsschutzmitteln durchzuführen, um die gegen Spuren von Sauerstoff empfindlichen Polyäthersegmente zu schützen. Bei der Auswahl des Stabilisators muß berücksichtigt werden, daß die Verbindung unter den Bedingungen der Synthese stabil ist und sich nicht verflüchtigt. Da außerdem die Verträglichkeit der meisten Alterungsschutzmittel mit den Polymeren sehr begrenzt ist, eignen sich nur wenige sekundäre Amine und substituierte Polyphenole zur Stabilisierung von Polyätherestern<sup>11</sup>.

2.2 Nebenreaktionen

Außer den beschriebenen Polykondensationsreaktionen laufen gleichzeitig die folgenden Nebenreaktionen ab:



Wie anhand von Untersuchungen mit 4-Hydroxybutylbenzoat (VI) als Modellverbindung für die 4-Hydroxybutylterephthalat-Endgruppen (III) der Polyätherester festgestellt werden konnte, beträgt deren Halbwertszeit bei 250°C etwa 110 Minuten<sup>12</sup>. Somit ist das Ausmaß der Nebenreaktionen weitgehend von den Polymerisationsbedingungen abhängig. Wie Abb.5 zeigt, beläuft sich der maximale Carboxylgruppengehalt auf 28 Äquivalente pro 10<sup>6</sup> g Polymeres, wenn die Polykondensation unter günstigen Bedingungen im Kleinansatz (55g) durchgeführt wird.

Dabei werden etwa 3 bis 4% des verwendeten 1,4-Butandiolis als Tetrahydrofuran im Destillat vorgefun-

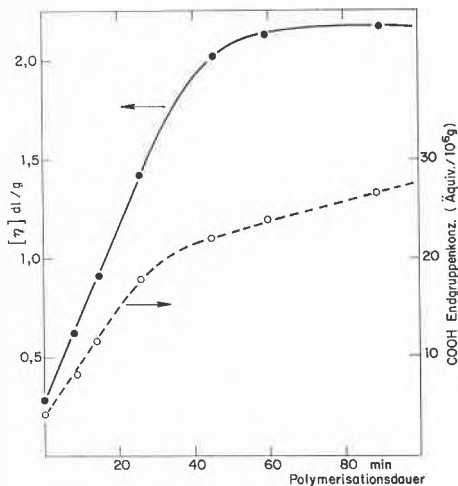
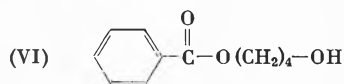


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Carboxylendgruppengehalt in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew.1000; Polymerisationstemperatur: 250°C)

den. Aufgrund der wesentlich längeren Polymerisationsdauer weisen großtechnisch hergestellte Copolyester eine beträchtlich höhere Konzentration an Carboxylendgruppen auf. Die Meßwerte variieren zwischen 30 und 40 COOH-Äquivalenten pro 10<sup>6</sup> g für kontinuierlich hergestelltes Polymeres ([η] = ~1,4) und 60 und 80 Äquivalenten pro 10<sup>6</sup> g für Polyätherester ([η] = ~1,2), welche im Großautoklaven im nichtkontinuierlichen Verfahren produziert wurden.

Mit Ausnahme der Hydrolysebeständigkeit haben die Endgruppen überraschenderweise keinen nennenswerten Einfluß auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaf-

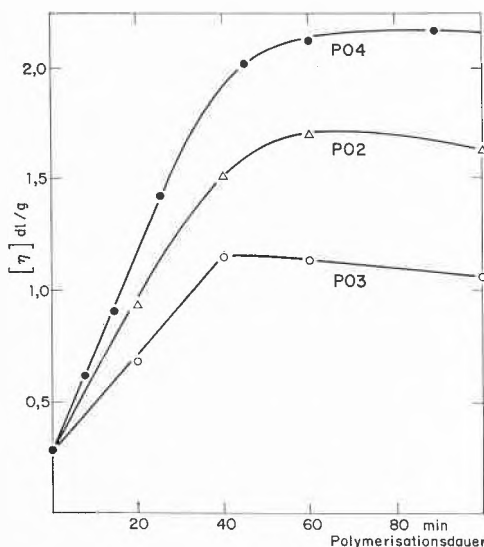


Abb. 6. Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Polyätherkomponente (Polymerisationsbedingungen wie in Abb. 3, Temperatur: 250°C)

ten der Copolyester, jedoch eignen sich Polymere, die einen hohen Prozentsatz an endständigen Carboxylgruppen aufweisen, in besonderem Maße für die Modifizierung mit Polycarbodiimiden<sup>14</sup> und Polyepoxiden<sup>15</sup> unter Kettenverlängerung.

### 2.3 Abhängigkeit des Polymerisationsverlaufs von der Struktur der Polyätherkomponente

Die Struktur des Polyätherglykols wirkt sich nicht nur auf die physikalischen Polymereigenschaften aus, sondern bestimmt auch weitgehend den Polymerisationsverlauf. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad in starkem Maße von der Polyätherkomponente beeinflusst. Für das unterschiedliche Verhalten ist die Abhängigkeit der folgenden Faktoren von der Struktur des Polyätherglykols verantwortlich:

1. Reaktivität der Polyäther-Hydroxyendgruppen
2. Thermostabilität der Polymeren
3. Schmelzrheologie der Polykondensate

Die unterschiedliche Reaktivität der Polyätherkomponente läßt sich in Modellversuchen zeigen, in denen die Copolymerisation von dimeren Homologen der Polyätherglykole mit den üblichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyätherestern untersucht wurde. Aufgrund des relativ niedrigen Siedepunktes der dimeren Ätherglykole kann der nicht umgesetzte Anteil zusammen mit überschüssigem Butandiol während der Polykondensation durch Destillation entfernt und analytisch bestimmt werden.

indexwerten errechneten Daten lassen deutlich die geringere Thermostabilität der sich von sekundären Hydroxygruppen ableitenden Estergruppen im Falle der PO3-Polyätherkomponente erkennen. Der unter den

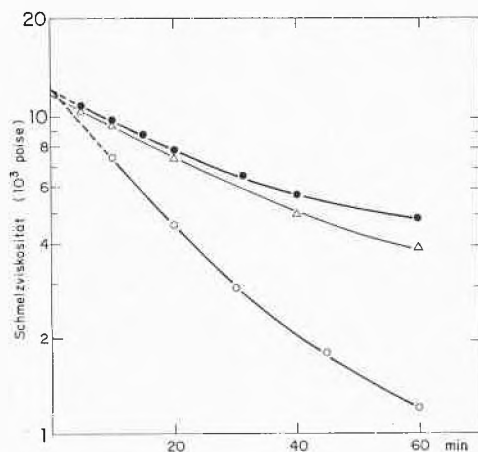


Abb. 7. Einfluß der Struktur des Weichsegments auf die Stabilität im Schmelzfluß bei 250 °C (Schmelzviskosität berechnet von Schmelzindexwerten). Stabilisator: N,N'-Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin.

- Polytetramethylenoxid
- Polypropylenoxid
- △ Polyäthylenoxid

Bedingungen der Synthese gleichzeitig verlaufende Kettenabbau ist demzufolge bei der Verwendung von Polypropylenätherglykol als Weichsegment wesentlich mehr ausgeprägt, wie aus dem in Abb. 6 gezeigten Polymerisationsverlauf deutlich ersichtlich ist.

Während sowohl die Reaktivität der Polyätherglykole als auch die Thermostabilität der Copolyester von den Endgruppen der Polyätherkomponente beeinflusst wird, ist die Rheologie dieser Polymerklasse von dem Verzweigungsgrad des Weichsegments abhängig. Wie in Abb. 8 dargestellt ist, lassen die Meßwerte verschiedene Gesetzmäßigkeiten für verzweigte und nichtverzweigte Polyätherkomponenten erkennen. Da bekanntlich ein nahezu reziproker Zusammenhang zwischen der Schmelzviskosität und der Diffusionsgeschwindigkeit besteht, wirkt sich auch dieser Faktor nachteilig für die Synthese der sich von Polypropylenätherglykol ableitenden Polyätherester aus.

### 2.4 Besondere Methoden zur Herstellung hochmolekularer Polyätherester auf Polypropylenätherglykol-Basis

Aus den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Untersuchungen geht hervor, daß die normalen Herstellungsverfahren nicht ausreichen, um bei der Verwendung von Polypropylenoxidglykol als Polyätherkomponente hochmolekulare Polymere ( $[\eta] > 1,2$ ) zu erhalten. Im Rahmen dieses Referates sollen zwei Modifikationen der Schmelzkondensation kurz besprochen werden, die besonders für die Synthese von Polyätherestern auf PO3-Basis von Interesse sind.

Tabelle 1. Copolymerisation von Dialkylenätherdiolen

Mol-Verhältnis: DMT/PO4 (Mol.-Gew. 1000): 6,85

4G/Ätherdiol: 8,4

Molarer Überschuß Diolgemisch: 50%

Struktur	Modell- ver- bindung für	Umsatz von Ätherdiol Mol-%
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	PO2	43
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array} \quad (55\%)$	PO3	14
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array} \quad (45\%)$		
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	PO4	90

Die in Tabelle 1 gezeigten Befunde erlauben eine qualitative Aussage über die relative Reaktivität der Polyätherglykole unter den Synthesebedingungen. Besonders aufschlußreich sind die mit Dipropylenglykol erzielten Ergebnisse, die deutlich die stark verminderte Reaktionsfähigkeit der sekundären Hydroxyendgruppen der

PO3-Polyätherkomponente widerspiegeln. Die Anwendung dieser Befunde auf die nichtflüchtigen Makroglykole führt zu der Vorstellung, daß mit abnehmender Reaktivität der Polyätherglykole die letzteren in zunehmendem Maße als endständige Hydroxygruppen (IV) in Erscheinung treten, wodurch die Konzentration der aktiven Kettenenden (III) verringert wird. Die sich daraus ergebenden Folgerungen sind außer der bereits erwähnten Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit eine breitere Molekulargewichtsverteilung, wie durch gelochromatographische Untersuchungen festgestellt wurde.

Der Zusammenhang zwischen der Thermostabilität der Copolyester und der Struktur des Polyäther-Weichsegments wird in Abb.7 dargestellt. Die aus Schmelz-

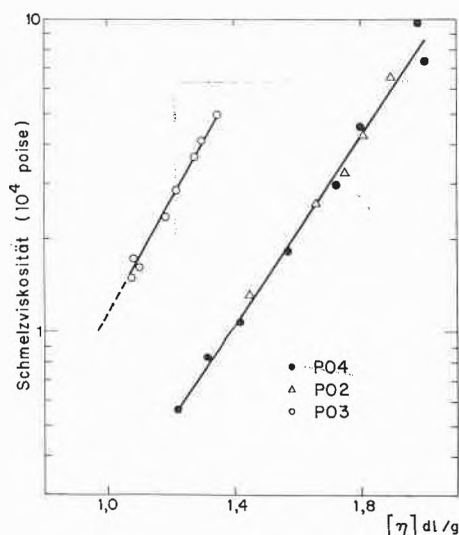
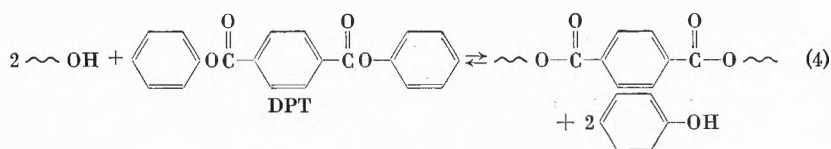


Abb. 8. Zusammenhang zwischen Schmelzviskosität und Viskositätszahl  $[\eta]$  bei 220°C in Abhängigkeit von der Polyätherkomponente

Im Hinblick auf die teilweise Blockierung der Kettenenden durch PO3-Terephthalatgruppen (IV) lag es nahe, das in der Patentliteratur beschriebene Verfahren<sup>16</sup> der Beschleunigung der Polykondensation von Polyestern durch Zugabe von Diarylestern (z.B. Diphenylterephthalat [DPT]) zu untersuchen. Durch ihre hohe Reaktivität bedingt, verläuft der Esteraustausch der Diarylester mit endständigen primären und sekundären Hydroxygruppen mit großer Reaktionsgeschwindigkeit unter Kettenverknüpfung nach dem folgenden Schema:



Dabei wird das sich bildende Phenol aufgrund seines hohen Dampfdrucks rasch aus dem Gleichgewicht entfernt.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß bei der Verwendung von DPT die Struktur des resultierenden Copolyesters nicht verändert wird. Wie aus dem Reaktionsschema (4) zu ersehen ist, werden nur dann optimale Resultate erzielt, wenn die Konzentration der Hydroxy- und Arylestergruppen annähernd gleich groß ist. Daher muß die Zugabe des Diarylesters zum richtigen Zeitpunkt während der Polykondensation erfolgen. So läßt sich z.B. im Kleinansatz durch Zugabe von 2,0 Mol-% DPT 20 Minuten nach dem Beginn der Polykondensation ein Polymeres mit einem  $[\eta]$ -Wert von 1,35 dl/g herstellen, welches wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften aufweist<sup>17</sup>.

Ein weiteres Verfahren zur Synthese hochmolekularer Polyätherester mit verbesserten Eigenschaften besteht in der Verwendung von geringen molaren Mengen einer polyfunktionellen Hydroxyverbindung (0,3 bis 1,2 OH-Äquivalente pro Mol DMT) als zusätzliche Ausgangskomponente<sup>18</sup>. Dies führt zu Polymeren mit einem sehr niedrigen Verzweigungsgrad, so daß die thermoplastische Verarbeitung dadurch nicht beeinträchtigt wird. Als Polyhydroxyverbindung sind in erster Linie niedermolekulare Polyäthertriole (Mol.-Gew. 1000 bis 5000) von Interesse.

### 3 Nachkondensation im festen Zustand

Wie aus zahlreichen Veröffentlichungen hervorgeht<sup>19</sup>, läßt sich die Polykondensation von hochschmelzenden Kondensationspolymeren wie Polyamiden und Polyäthylenterephthalat auch in einem Temperaturbereich unterhalb des Polymerschmelzpunkts mit praktischer Polymerisationsgeschwindigkeit durchführen. Prinzipiell ist der Polymerisationsmechanismus derselbe wie bei der Kondensation in der Schmelze, der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Verfahren ergibt sich aus dem Umstand, daß die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Schmelzkondensation im amorphen Zustand ablaufen, bei der Nachkondensation in der festen Phase jedoch im teilkristallinen Zustand. Dabei wird angenommen, daß in dem letzteren Fall sowohl die chemische Reaktion als auch die Diffusion des Kondensationsbeiproduktes ausschließlich in der amorphen Phase stattfindet und die kristallinen Bereiche von der Polykondensation ausgeschlossen sind.

Werden diese Vorstellungen auf die Polyätherester übertragen, so ist es durchaus verständlich, daß sich diese Polymerklasse aufgrund ihrer relativ hohen Schmelz-

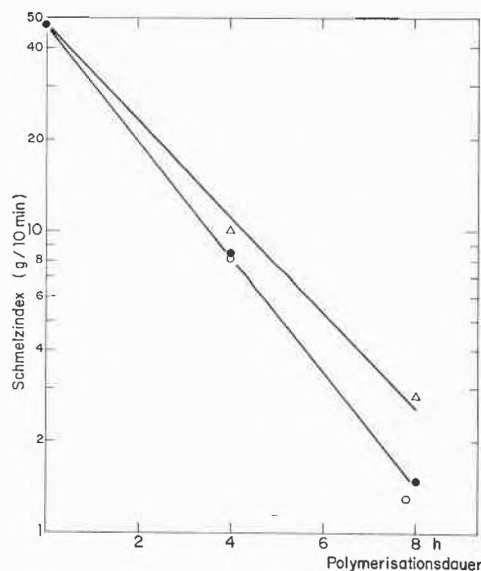


Abb. 9. Einfluß der Granulatgröße auf die Kondensation im festen Zustand bei 180°C (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew. 1000)

Granulatdurchmesser: ○ 1,1 mm; ● 1,6 mm; △ 3,2 mm

temperatur und des Vorliegens kontinuierlicher amorpher Bereiche in besonderem Maße zur Nachkondensation im festen Zustand eignet. Dies wird durch die in Abb. 9 dargestellten kinetischen Untersuchungen bestätigt, welche die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Granulatgröße bei 180°C zeigen. In dieser Versuchsreihe wurde als Ausgangsmaterial ein durch Schmelzkondensation hergestelltes Polymeres mit einem Schmelzindex von 48 g/10 min ( $[\eta] = 1,0$ ) verwendet. Durch die günstigen Diffusionsverhältnisse bedingt, ist der Einfluß dieses Faktors auf den Polymerisationsverlauf gering, was für die großtechnische Durchführung der Nachkondensation in der festen Phase von Bedeutung ist.

Die entscheidende Voraussetzung für den Aufbau der morphologischen Feinstruktur der Polyätherester, von der das Eigenschaftsbild dieser Polymerklasse abhängt, ist die Gleichgewichtseinstellung während der Polykondensation. Da es aufgrund von Untersuchungen verschiedener Autoren<sup>20</sup> fraglich erschien, ob eine Gleichgewichtsnachkondensation im festen Zustand überhaupt möglich ist, wurde der Einfluß des Polymerisationsgrads des Schmelzkondensates auf die Polyeigenschaften der in der festen Phase nachkondensierten Copolyester untersucht. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten lassen deutlich erkennen, daß die Voraussetzungen für eine Gleichgewichtskondensation nur in der Schmelze gegeben sind. Daher muß für die Nachkondensation im Festzustand ein unter Gleichgewichtsbedingungen hergestelltes Schmelzkondensat mit einem genügend hohen Polymerisationsgrad verwendet werden, um Polymere mit optimalen Eigenschaften zu erhalten<sup>21</sup>.

Tabelle 2. Abhängigkeit der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von der Herstellungsmethode

Weichsegment: PO4 (Mol.-Gew. 1000)

I Nachkondensation im Festzustand;

$[\eta]$ : Ausgangsmaterial 0,87 dl/g  
Endprodukt 1,34 dl/g

II Nachkondensation im Festzustand;

$[\eta]$ : Ausgangsmaterial 0,6 dl/g  
Endprodukt 1,35 dl/g

III Polykondensation in der Schmelze;

$[\eta]$ : Endprodukt 1,40 dl/g

	I	II	III
Zugfestigkeit, kp/cm <sup>2</sup>	420	269	430
Bruchdehnung, %	670	490	660
M <sub>5</sub> , kp/cm <sup>2</sup>	79	80	71
M <sub>100</sub> , kp/cm <sup>2</sup>	165	158	162
M <sub>300</sub> , kp/cm <sup>2</sup>	198	176	196
Zugfestigkeit, kp/cm <sup>2</sup>	190	65	175
Bruchdehnung, %	745	85	760

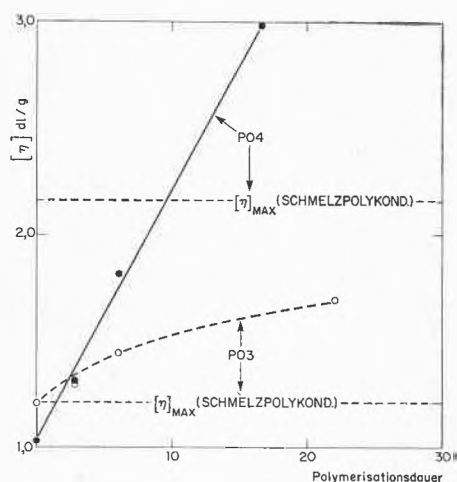


Abb. 10. Abhängigkeit der Kondensation im festen Zustand von der Polyätherkomponente (Polymerisationstemperatur: 180°C)

Gegenüber der Schmelzkondensation bietet die Nachkondensation in der festen Phase den Vorteil, daß aufgrund der relativ niedrigen Polymerisationstemperatur der thermische Polymerabbau weitgehend unterbunden wird und demzufolge Polymere von sehr hohem Molekulargewicht hergestellt werden können, wie in Abb. 10 gezeigt wird. Auch bei diesem Kondensationsverfahren ist der Einfluß der Polyätherglykol-Struktur auf den Polymerisationsverlauf sehr ausgeprägt, was offensichtlich auf dem unterschiedlichen Blockierungsgrad der Kettenenden durch die Makroglykole beruht.

#### 4 Physikalisch-mechanische Eigenschaften

Für die technische Herstellung von Kondensationspolymeren ist die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Polymerisationsgrad von großer Bedeutung, da die Produktivität maßgeblich von diesem Parameter beeinflusst wird. Der Zusammenhang zwi-



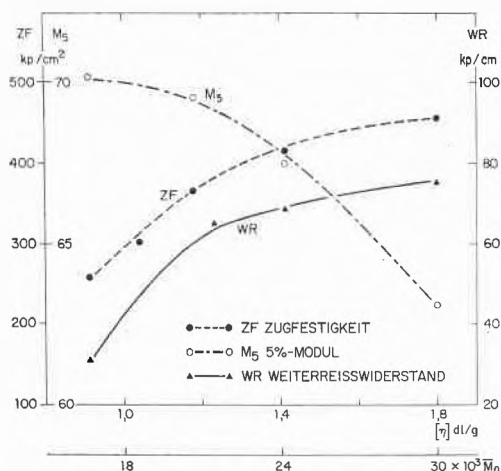


Abb. 11. Abhängigkeit der Polymereigenschaften von der Viskositätszahl  $[\eta]$  (Weichsegment: PO4, Mol.-Gew.1000)

schen einigen wichtigen Materialkennwerten und  $[\eta]$  ist in Abb.11 dargestellt. Während die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand wie erwartet mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigen, verzeichnen die 5%-Modulwerte eine deutliche Abnahme. Dieser zunächst überraschende Befund läßt sich durch den höheren Kristallisationsgrad der niedermolekularen Polymeren erklären, welcher auf die günstigeren Kristallisationsbedingungen aufgrund der niedrigeren Schmelzviskosität

Tabelle 3. Abhängigkeit der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von der Struktur des Weichsegments

	PO2	PO3	PO4
$[\eta]$ , dl/g	1,55	1,35	1,52
Schmelzindex (220°C), g/10 min	5,7	2,8	5,8
Schmelzpunkt ( $T_s$ ), °C	194	203	202
Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ), °C	- 46	- 46	- 53
Härte, Shore D	55	52	56
Festigkeit, kp/cm <sup>2</sup>	370	350	385
Bruchdehnung, %	680	550	650
$M_5$ , kp/cm <sup>2</sup>	64	56	66
$M_{100}$ , kp/cm <sup>2</sup>	147	145	143
$M_{300}$ , kp/cm <sup>2</sup>	253	245	228
Festigkeit, kp/cm <sup>2</sup>	145	>168	>170
Bruchdehnung, %	600	>600	>600
$M_{300}$ , kp/cm <sup>2</sup>	652	710	625
Abriebfestigkeit (ASTM D 1044), mg/1000 Umdrehungen	90	160	90
Rückprallelastizität, %	62	52	60
Weiterreißwiderstand*, kp/cm	53	44	72
Druckverformungsrest**, %	45	43	40
Versteifungstemperatur nach Clash-Berg, 703 kp/cm <sup>2</sup> , °C	- 5	- 9	+ 5
Versprödungstemperatur (Brittle Point), °C	-58	-34	< -70
Volumzunahme in ASTM-Öl Nr. 3 bei 100°C in 7 Tagen, %	4,1	12,2	12,8
Volumzunahme in Wasser bei 24°C in 3 Tagen, %	17,0	1,0	0,45

\* Split tear ASTM D1938, Reißgeschwindigkeit 127 cm/min.

\*\* Compression set method B (22 Std./70°C), ASTM D395B, nach Tempern bei 100°C für 22 Std.

zurückzuführen ist. Die im Handel erhältlichen Polyätherester weisen je nach Typ einen  $[\eta]$ -Wert von 1,2 bis 1,5 dl/g auf, was einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $\bar{M}_n$ ) von etwa 20000 bis 25000 entspricht.

Tabelle 4. Einfluß der Struktur des Weichsegments auf die Hydrolysebeständigkeit

- I PO2-Weichsegment (Mol.-Gew.1000)
- II PO4-Weichsegment (Mol.-Gew.1000)
  - a) ungealtert
  - b) nach 7 tägiger Alterung in Wasser bei 100°C

	Ia	Ib	IIa	IIb
$[\eta]$ (dl/g)	1,51	1,07	1,53	1,27
Festigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	382	255	376	345
Bruchdehnung (%)	770	680	730	710
$M_{100}$ (kp/cm <sup>2</sup> )	144	147	152	147
$M_{300}$ (kp/cm <sup>2</sup> )	171	152	172	156
$M_{500}^5$ (kp/cm <sup>2</sup> )	256	197	234	225

Der Einfluß der Polyätherkomponente auf die physikalischen Eigenschaften der Copolyester wird in Tabelle 3 gezeigt. Wie aus den Materialkennwerten ersichtlich ist, weisen alle drei Polymertypen die für Polyätherester charakteristische Kombination von hervorragenden Tief- und Hochtemperatureigenschaften auf. Die größten Differenzen zeigen sich in dem unterschiedlichen Quellverhalten in ASTM-Öl Nr.3 und Wasser, die von der Polarität des Polyäthers abhängen. Trotz des stark ausgeprägten hydrophilen Charakters des PO2-Weichsegments zeichnen sich die Polyätherester auf dieser Basis durch überraschend gute Hydrolysestabilität aus, wie aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Daten hervorgeht. Die Überlegenheit des PO4-Weichsegments zeigt sich vor allem in der hohen Reiß- und Abriebfestigkeit (Tabelle 3) sowie der ausgezeichneten Hydrolysebeständigkeit (Tabelle 4). Somit ist diese Polyätherkomponente vom Standpunkt der Synthese, der Verarbeitungseigenschaften und des Eigenschaftsbildes der Polymere als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polyätherester-Block-Copolymeren bevorzugt.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Herstellung im Schmelzkondensationsverfahren

Dimethylterephthalat, Polyalkylenätherglykol und ein 50prozentiger Überschuß an 1,4-Butandiol wird in Gegenwart von 0,3% N,N'-Di-β-naphthyl-p-phenyldiamin in der in Abb.4 abgebildeten Polymerisationsapparatur bei 160°C in einem Ölbad zusammenschmolzen. Dabei ist zu beachten, daß lediglich etwa 20% des Volumens ausgenutzt werden. Nach Zugabe des  $Ti(OC_4H_9)_4/(CH_3COO)_2Mg$ -Katalysators<sup>2</sup> (0,22 mM Ti/100 g Polymeres) wird das Gemisch auf 200°C erhitzt und das sich bildende Methanol im absteigenden Kühler kondensiert. Wenn die Destillationsgeschwindigkeit nachläßt, wird die Badtemperatur auf 250°C erhöht und das überschüssige Butandiol zuerst unter Normaldruck und dann unter reduziertem Druck (0,03 bis 0,5 Torr) durch Destillation aus dem Polymerisationsgemisch entfernt. Dabei wird die Rührgeschwindigkeit stark reduziert, damit eine Zusammenballung der hochviskosen Polymerschmelze vermieden wird. Im Kleinansatz (55 g) dauert die Poly-

kondensation etwa 30 min, im Kilogramm-Maßstab etwa 60 bis 90 min. Das Polykondensat wird in einer Stickstoffatmosphäre oberhalb der Schmelztemperatur isoliert. Da das Polymere in diesem Zustand hartnäckig an der Glaswandung haftet, wird die Auskleidung des Polymerisationskolbens mit Teflon\* empfohlen.

### 5.2 Nachkondensation im festen Zustand

Die Polykondensation in der festen Phase kann in einem Rotavapor bei 180°C im sauerstofffreien Stickstoffstrom oder im Vakuum (2 Torr) durchgeführt werden.

### 5.3 Analytische und physikalische Methoden

Die Viskositätszahl  $[\eta]$  wurde in *m*-Kresol bei 30°C bestimmt und ist in dl/g wiedergegeben.

Für die Bestimmung der Carboxylendgruppen wurde die Probe in *o*-Kresol gelöst und in Gegenwart von Chloroform und Wasser potentiometrisch mit einer 0,03-*n* alkoholischen KOH-Lösung titriert.

Der Schmelzindex wurde gemäß der ASTM-Methode D 1238 bei 220°C bestimmt; die Gewichtsauflage betrug 2160 g.

Meinem langjährigen Mitarbeiter A. J. Dolor danke ich für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

### Schrifttum

- 1 U.S.P. 3 023 192 (1958), Du Pont, Erfinder: J. C. Shivers; W. H. Charch und J. C. Shivers, *Textile Res. J.* 29 (1959) 536.
- 2 U.S.P. 3 651 014 (1972), Du Pont, Erfinder: W. K. Witsiepe. U.S.P. 3 763 109 (1973), Du Pont, Erfinder: W. K. Witsiepe. U.S.P. 3 755 146 (1973), Du Pont, Erfinder: W. K. Witsiepe. U.S.P. 3 784 520 (1974), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.

\* Du Pont's registered trademark.

- 3 W. K. Witsiepe, *Amer. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series* 129 (1973) 39.
- 4 M. Brown und W. K. Witsiepe, *Rubber Age (New York)* 104/3 (1972) 35.
- 5 G. K. Hoeschele und W. K. Witsiepe, *Angew. Makromol. Chem.* 29/30 (1973) 267.
- 6 R. J. Cella, *J. Polymer Sci., Symposium* 42 (1973) 727.
- 7 W. H. Buck und R. J. Cella, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints* 14/1 (1973) 98.
- 8 U.S.P. 2 822 348 (1958), Du Pont, Erfinder: J. H. Haslam.
- 9 H. Meerwein und Th. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* 476 (1929) 113.
- 10 U.S.P. 2 720 502 (1955), Eastman Kodak, Erfinder: J. R. Caldwell; A. A. Nishimura und H. Komagata, *J. Macromol. Sci. (Chem.) A1* (4) (1967) 619. E. Leibnitz und G. Reinisch, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 21 (1970) 426.
- 11 Belg. P. 794 028 (1973), Du Pont, Erfinder: M. Brown. Belg. P. 794 132 (1973), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.
- 12 A. Breazeale, interner Du Pont-Bericht (1972).
- 13 Belg. P. 780 046 (1972), Du Pont, Erfinder: M. Brown, G. K. Hoeschele und W. K. Witsiepe.
- 14 U.S.P. 3 723 568 (1973), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.
- 15 *Houben-Weyl* 8 (1952) 635.
- 16 U.S.P. 3 433 770 (1969), Teijin Ltd., Erfinder: T. Shima und H. Yamada.
- 17 Belg. P. 796 541 (1973), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.
- 18 Belg. P. 796 977 (1973), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.
- 19 s. Literaturverzeichnis, K. Meyer, *Angew. Makromol. Chem.* 34 (1973) 165.
- 20 C. Y. Cha, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints* 6 (1965) 84. Th. M. Cawthon und E. C. Smith, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints I* (1960) 98. J. Zimmermann, *J. Polymer Sci. B2* (1964) 955. R. Feldmann und R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.* 34 (1973) 1.
- 21 U.S.P. 3 801 547 (1974), Du Pont, Erfinder: G. K. Hoeschele.

## Herstellung und Eigenschaft von äthylenreichem EPM\*

Von H. Emde\*\*

Äthylen-Propylen-Copolymere (EPM) mit hohen Äthylenanteilen werden mit dem Katalysatorsystem Vanadintrichlorid/Äthylaluminiumsesquichlorid in Hexan kontinuierlich hergestellt. Bei geringer Vanadin-Konzentration und einer Polymerisationstemperatur von 50°C erhält man hohe Umsätze, wenn als Reaktivator Perchlorcrotonsäureester,  $\text{Cl}_3\text{CCKCl} = \text{CCIKCOOR}$ , R = Methyl, *n*-Butyl, verwendet wird. Die Copolymerisation läuft in homogener Lösung ab. Auch die desaktivierte Polymerlösung bleibt bis zur Aufarbeitung homogen; unerwünschte Abscheidungen und spontane Kristallisation werden vermieden. Der Äthylengehalt

dieser Copolymeren liegt zwischen 80 und 90 Gew.-%. Die besten anwendungstechnischen Eigenschaften zeigen Produkte mit Äthylensequenzen > 6 Gew.-%. Die  $\text{KCH}_2\text{KCH}_2$ -Sequenzen lassen sich durch Reaktivatorgemische einstellen und können durch besondere Zusatzstoffe bis auf 15 Gew.-% erhöht werden. Die Zusatzstoffe sind mit dem Katalysator verträglich, vorwiegend dann, wenn Perchlorcrotonsäureester als Reaktivator benutzt wird; sie wirken selbst aber nicht reaktivierend (z. B. Tetrachloräthylencarbonat, aromatische Bromverbindungen). Die mittels Raman-Spektroskopie gefundene Kristallinität liegt bei > 40%.

Die äthylenreichen Copolymeren lassen sich zu transparenten Folien verarbeiten, die günstige Roheigenschaften zeigen, wie z. B.: Festigkeit (22°C, 70°C), 100 bis 200 kp/cm<sup>2</sup>, 20 bis 40 kp/cm<sup>2</sup>. Dehnung etwa 400%, 150 bis 200%. Spannungswerte, 100% 50, 30 kp/cm<sup>2</sup>. Elastizität 30, 32%.

\* Autoreferat. Der volle Text des Vortrages wird in einer späteren Nummer der *Chimia* erscheinen.

\*\* Dr. Hans Emde  
Chemische Werke Hüls AG  
Postfach 1180  
D-4370 Marl



## V Kunststoffe

### Fortschritte bei der Synthese von Kunststoffen

Von H. Cherdron \*

#### Summary

One of the main tasks of industrial polymer research is to verify physical models *via* directed synthesis using common monomers. Recent advances in this direction are described in the area of copolymerization (alternating copolymers, random copolymers, graft copolymers, and block copolymers) and in the area of multiphase polymer systems.

#### Einleitung

Neben der Suche nach neuen Polymeren und neuen Polyreaktionen, wie sie in den Referaten von R.C. Schulz<sup>1</sup> und D.W. van Krevelen<sup>2</sup> behandelt wurden, besteht eine der Aufgaben des in der Industrie tätigen Polymerforschers heute mehr denn je darin, physikalische Eigenschaftsbilder durch eine gezielte Synthese mittels vorhandener Monomere zu verwirklichen. Zu dem letztgenannten Thema, also zur Realisierung von physikalischen Eigenschaftsbildern durch Kombination bekannter Monomere oder Polymerer, zählen die geordneten Copolymeren und die polymeren Mehrphasensysteme. Anhand einiger ausgewählter Beispiele sollen im folgenden Fortschritte auf diesem Arbeitsgebiet behandelt werden.

#### 1 Gezielter Aufbau von Copolymeren

Die Copolymerisation von zwei Monomeren kann im Prinzip zu vier verschiedenen Typen von Copolymeren führen:

- Alternierende Copolymere
- Statistische Copolymere
- Pfropfcopolymere
- Blockcopolymere

Vom Standpunkt der Einheitlichkeit im Aufbau der Polymerketten sind die alternierenden Copolymere einerseits und Blockcopolymere bzw. Pfropfcopolymere

andererseits die Extrema: Im ersten Falle folgt auf jeden Monomerbaustein A immer ein Monomerbaustein B:



Im zweiten Falle sind die Monomeren in wenigen und ausschließlich einen Grundbaustein enthaltenden Blöcken bzw. Zweigen angeordnet:



Statische Copolymeren enthalten die Monomeren in beliebiger Anordnung; sie sind also chemisch uneinheitlich aufgebaut.

Kinetisch werden Copolymerisationen durch die Mayo/Lewis-Gleichung beschrieben (siehe Fussnote zu Tabelle S. 554):

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

Sie liefert bei entsprechender Auflösung folgende Grenzwerte:

$$r_1 = r_2 \rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad \text{azeotrope statistische Copolymerisation (1:1)}$$

$$r_1 \ll 1 \rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{1} \quad \text{alternierende Copolymerisation}$$

Block- und Pfropfcopolymerisationen lassen sich mit dieser Gleichung nicht beschreiben.

Wenn man nun unter dem Gesichtspunkt «gezielter Aufbau von Copolymerisaten» die bislang ungelösten Fragen zusammenstellt, dann ergibt sich folgende Liste:

\* Dr. Harald Cherdron  
Farbwerke Hoechst AG  
Kunststoff-Forschung  
D-6230 Frankfurt am Main 80

- Möglichst *einheitliche* alternierende Copolymerisate
- Alternierende Copolymerisation, entgegen der Vorhersage der Mayo/Lewis-Theorie
- Statistische Copolymerisate mit gezielter Sequenzlängenverteilung
- Selektive Pfropfcopolymerisation
- Einheitlich aufgebaute Blockcopolymerere

Im folgenden werden zu jedem dieser Punkte Beispiele aus der gegenwärtigen Entwicklung aufgezeigt.

### 1.1 Einheitlich aufgebaute alternierende Copolymerisate

Alternierend aufgebaute Copolymerisate hatten bislang im wesentlichen aus zwei Gründen kein besonderes technisches Interesse gefunden:

- Die aus der Mayo/Lewis-Gleichung sich ergebende Forderung für eine streng alternierende Copolymerisation, daß nämlich ein wachsendes Kettenende sein eigenes Monomeres überhaupt nicht anlagert, d.h. mindestens ein Copolymerisationsparameter = Null wird, ist äußerst selten erfüllt.
- Die wenigen bisher bekannten alternierenden Copolymerisate, z. B. Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, hatten als Kunststoffe keine besonders attraktiven Eigenschaften.

Welche überraschenden Eigenschaftskombinationen aber in einheitlich aufgebauten alternierenden Copolymerisaten stecken können, sei am Beispiel der 1:1-Copolymerisate aus Tetrafluoräthylen mit Äthylen beschrieben.

Das Homopolymere des Tetrafluoräthylen zeichnet sich u. a. durch eine hohe thermische Belastbarkeit und ungewöhnlich gute Chemikalienresistenz aus. Diesen Eigenschaftsvorteilen steht leider der Nachteil einer umständlichen Verarbeitung gegenüber, die über zeitraubende

Form- und Preßvorgänge gekoppelt mit programmierten Sinter- und Abkühlprozessen laufen muß. Sie ist in der enorm hohen Schmelzviskosität des PTFE begründet, die etwa 7 Zehnerpotenzen höher liegt als bei den üblichen Thermoplasten. Die Schmelzviskosität ließe sich zwar prinzipiell durch drastische Erniedrigung des Molekulargewichts reduzieren, aber dann würde man auch gleichzeitig eine Reihe anderer Produkteigenschaften im negativen Sinne beeinflussen.

Zu thermoplastisch verarbeitbarem PTFE gelangt man auch durch eine Copolymerisation, wobei sich die Eigenschaften der Endprodukte durch die Art und Menge des Comonomeren in ziemlich weiten Grenzen variieren lassen. Die hohe Temperaturbeständigkeit und die ausgezeichnete Chemikalienresistenz bleibt allerdings nur dann erhalten, wenn man perfluorierte Comonomere einsetzt, die aber nur umständlich, und damit teuer, herzustellen sind.

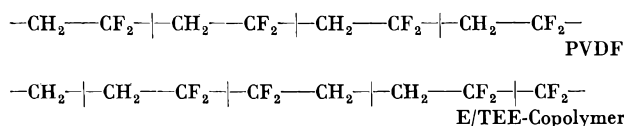
Ausgehend von der Tatsache, daß Polyvinylidenfluorid trotz seiner  $\text{CH}_2$ -Gruppen eine beachtliche Temperatur- und Chemikalienresistenz besitzt, hat man in jüngster Zeit auch die Copolymerisation von Tetrafluoräthylen und Äthylen untersucht. Es lag nahe, die durch die Copolymerisationsparameter ausgedrückte Tendenz zum alternierenden Kettenaufbau (bei  $65^\circ\text{C}$ :  $r_1 \cdot r_2 = 0,06$ ) durch geeignete Versuchsführung noch zu verstärken<sup>2a</sup>. In der Tat gelingt es, 1:1-Copolymere aus Tetrafluoräthylen und Äthylen mit einem Alternierungsgrad von über 90% aufzubauen. Sie zeigen demzufolge im IR-Spektrum praktisch keine Absorptionen bei 733 und  $721\text{ cm}^{-1}$ , die bei Äthylensequenzen  $> 1$  auftreten müßten. Außerdem sind die Produkte kristallin (Kristallisationsgrad 50 bis 60%) und hochschmelzend ( $T_m \sim 290^\circ\text{C}$ ), was auf einen hohen Ordnungszustand der  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  Segmente schließen läßt<sup>3,4</sup>. Trotz der Identität in der chemischen Zusammensetzung

### Möglichkeiten bei der Copolymerisation von zwei Monomeren

Reaktionstyp	Molekularer Aufbau	Kinetische Beschreibung
Statistische Copolymerisation	--A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B--	Mayo-Lewis* $\frac{m_1}{m_2} = \frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]} \cdot \frac{r_1[\text{M}_1] + [\text{M}_2]}{[\text{M}_1] + r_2[\text{M}_2]}$
Azeotrope statistische Copolymerisation	-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B-	Mayo-Lewis $r_1 = r_2$ $\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$
Alternierende Copolymerisation	--A-B-A-B-A-B-A-B-	Mayo-Lewis $(r_1 \ll 1)$ $\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{1}{r_2}$ $(r_2 \ll 1)$ $\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{1}{r_1}$
Blockcopolymerisation	- A-A-A-A-A- B-B-B-B-B- -	-
Pfropfcopolymerisation	-A-A-A-A-A-   B   B   B	-

\*  $M_1, M_2$  = Molare Konzentration der Monomeren in der Ausgangsmischung  
 $m_1, m_2$  = Molare Konzentration der Monomeren im Copolymerisat  
 $r_1, r_2$  = Copolymerisationsparameter

unterscheidet sich also das 1:1-E/TFE-Copolymere deutlich in den physikalischen Eigenschaften von Polyvinylidenfluorid. Dies ist eindeutig ein Effekt des grundlegend anderen Kettenaufbaus. Während PVDF, wie es durch radikalische Polymerisation gewonnen wird, überwiegend Kopf/Schwanz-Struktur besitzt, ist das E/TFE-Copolymere formal als ein Kopf/Kopf-Schwanz/Schwanz-Polymeres des Vinylidenfluorids aufzufassen:



Das Copolymere hat daher gegenüber normalem Polyvinylidenfluorid z. B. einen um 100°C höheren Kristallitschmelzpunkt und die mit Abstand bessere Chemikalienbeständigkeit.

Gegenüber dem TFE-Homopolymer, und dies ist ja der wichtigste Bezugspunkt, wurde lediglich die Thermostabilität etwas verschlechtert, alle anderen Eigenschaften blieben weitgehend unverändert. Als Vorteil hat man die einfache Verarbeitbarkeit durch Spritzgießen oder Extrusion, die niedrigere Dichte (PTFE = 2,1 bis 2,2 g/cm<sup>3</sup>, E/TFE-Copolymer = 1,7 bis 1,9 g/cm<sup>3</sup>) und ein wesentlich verringertes Kriechen unter Belastung dazugewonnen.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von Polyvinylidenfluorid (PVDF), von 1:1-Tetrafluoräthylen/Äthylen-Copolymeren und von Polytetrafluoräthylen (PTFE)

Eigenschaft	Dimension	PVDF	E/TFE-Copolymer	PTFE
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,8	1,7-1,9	2,1-2,2
Schmelzpunkt	°C	172	270	327
Dauertemperaturbeständigkeit	°C	150	170	260
Reißfestigkeit	kp/cm <sup>2</sup>	500	300-550	200-380
Deformation unter Last	%	1,0	2,0	12-13

## 1.2 Alternierende Copolymerisation über Donator/Akzeptor-Komplexe

Neben die «klassischen» alternierenden Copolymeren, die sich nur aus solchen Monomerpaaren herstellen lassen, deren Produkt der Copolymerisationsparameter sehr klein ist ( $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$ ), sind in letzter Zeit regelmäßig aufgebaute Copolymerisate getreten, die über Donator/Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) erhalten werden<sup>5</sup>. – Es gibt hier zwei Möglichkeiten:

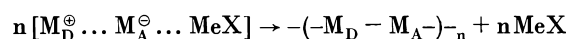
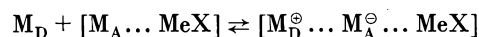
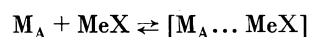
### 1.2.1 Polymerisation von Monomer-EDA-Komplexen

Hierbei bilden die beiden copolymerisierbaren Verbindungen von sich aus einen EDA-Komplex, wodurch spontan oder nach Zusatz von Initiatoren alternierende Copolymere entstehen. Beispiele hierfür sind:

- Maleinsäureanhydrid/Vinylsulfid-Copolymere
- Isobutylvinyläther/Acrylnitril-Copolymere

### 1.2.2 Polymerisation von Monomer/Metallhalogenid-Komplexen

Wenn das Akzeptormonomere  $M_A$  kein sehr starker Elektronakzeptor ist, also nicht wie im Falle 1 von sich aus mit dem Comonomeren  $M_D$  einen EDA-Komplex bildet, kann es in vielen Fällen durch Komplexbildung mit einem Metallhalid zur EDA-Bildung aktiviert werden. Die alternierende Copolymerisation erfolgt dann über diesen Dreier-Komplex:



$M_D, M_A$ : Monomere mit Donator- bzw. Akzeptoreigenschaften, z. B. Styrol (Donator) und Acrylnitril (Akzeptor)

$MeX$ : Komplexbildendes Metallhalogenid, z. B.  $ZnCl_2$ ,  $AlEtCl_2$

Beispiele hierfür sind:

- Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate
- Vinylacetat/Butadien-Copolymerisate
- Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate
- Isopren/Acrylnitril-Copolymerisate
- Butadien/Propylen-Copolymerisate

Obwohl diese Arbeiten noch voll im Fluß sind, zeichnen sich auch schon gegebenenfalls technisch interessante Produkte ab, wie z. B. alternierende Styrol/Acrylnitril- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate. Im letzteren Fall ist es auch gelungen, durch Zusatz von Drittkomponenten (Spuren Vanadiumchlorid) die sonst nötige äquimolare Menge an komplex bildendem  $AlEtCl_2$  auf 1 Molprozent zu senken.

### 1.3 Statistische Copolymerisate mit gezielter Sequenzlängenverteilung

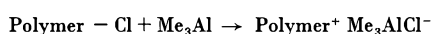
Die Eigenschaften von statistischen Copolymerisaten hängen überwiegend von der Bruttozusammensetzung ab. Wenn man aber eine optimale Eigenschaftskombination anstrebt, dann spielt ganz besonders bei kristallinen Polymeren die chemische Einheitlichkeit ebenfalls eine wichtige Rolle. Hierunter versteht man nicht nur die Einheitlichkeit in der Bruttozusammensetzung über alle Makromoleküle, sondern auch die Einheitlichkeit der Sequenzlängenverteilung der Monomeren A und B. Diese Sequenzlängenverteilung der Monomereinheiten im fertigen Copolymerisat, also die Häufigkeitsverteilung der Einer-, Zweier-, Dreier- usw. Einheiten eines Monomeren in den Makromolekülen, hängt bei der statistischen Copolymerisation von den Copolymerisationsparametern und von dem Mengenverhältnis der Monomeren im Reaktionsansatz ab. Die Sequenzlängenverteilung läßt sich daher auf Basis der Mayo/Lewis-Gleichung für jeden Fall vorherberechnen. Weiterhin gelingt es unter bestimmten Voraussetzungen, Copolymerisationsansätze hinsichtlich ihrer Durchführung (Temperatur, Bruttogeschwindigkeit, Monomerzudosie-



oxymethylene mit verschiedenen Sequenzlängenverteilungen aufzubauen. Wir sind gerade dabei, zu untersuchen, ob dieses Prinzip generell auf Polyreaktionen zu übertragen ist, bei denen Transreaktionen als Nebenreaktionen ablaufen.

#### 1.4 Selektive Pfpfocopolymerisation

Die zahlreichen Verfahren zur Herstellung von Pfpfocopolymeren durch radikalische oder anionische bzw. koordinative Polymerisation wurden durch die Untersuchungen von Kennedy<sup>7a</sup> um eine recht effiziente Variante aus dem Gebiet der kationischen Pfpfocopolymerisation bereichert. Sie basiert auf der Beobachtung, daß gewisse Alkylaluminiumverbindungen in Kombination mit geeigneten Alkylhalogeniden ausgezeichnete Initiatoren für die kationische Polymerisation sind. Verwendet man anstelle von niedermolekularen Alkylhalogeniden entsprechende halogenhaltige Polymere z. B. PVC, dann entstehen in hohen Ausbeuten Pfpfocopolymere nach folgendem Reaktionsschema:



Geeignete Polymere sind neben Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Copolymeren z. B. noch halogenierter Butylkautschuk, halogenierte Äthylen/Propylen-Copolymere. An Monomeren kommen vor allem Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Isobutylen in Frage. Die Pfpfocopolymeren der in Lösung bei tiefen Temperaturen ausgeführten Copolymerisationen betragen 40 bis 80 %.

#### 1.5 Einheitlich aufgebaute Blockcopolymeren

Obwohl Blockcopolymeren von den Substanzen und von den Herstellverfahren her schon lange bekannt sind, haben sie erst in letzter Zeit Bedeutung gewonnen. Das liegt zum großen Teil daran, daß man erst spät erkannt hat, daß alle Blockcopolymeren mehrphasig aufgebaut sind und daß diese besondere Morphologie die Eigenschaften deutlich beeinflusst. Einheitlich aufgebaute Blockcopolymeren führen sowohl zu Elastomeren, die physikalisch vernetzt und daher thermoplastisch ver-

arbeitbar sind – hierüber wurde in diesem Symposium schon im Detail berichtet –, als auch zu harten Thermoplasten, die sich u. a. durch eine sehr gute Schlagzähigkeit auszeichnen. Zu letzteren zählen die Olefin-Blockcopolymeren und die Acetal/Äther-Blockcopolymeren. Auch hier ist von großem Vorteil, daß Blockcopolymeren die Eigenschaften der Homopolymeren additiv vereinen, d. h. die Eigenschaften der harten Phase wie z. B. Härte, E-Modul, Einfriertemperatur bleiben fast unverändert erhalten und werden durch die entsprechenden Werte der Weichphase ergänzt. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 3 die zur Zeit wichtigsten geordneten Blockcopolymeren nochmals zusammengestellt.

## 2 Gezielter Aufbau von Polymeren Mehrphasensystemen

Neben der Kombination von Eigenschaften zweier Homopolymeren durch eine der eben besprochenen Copolymerisationen der entsprechenden Monomeren bietet sich grundsätzlich auch die Möglichkeit, die beiden Homopolymeren in irgendeiner Weise miteinander zu vermischen. Da Polymere aus thermodynamischen Gründen meistens keine homogenen Mischungen ergeben<sup>12, 13</sup>, gelangt man auf diese Weise zu Polymeren Mehrphasensystemen. Sie bestehen aus einer äußeren, kontinuierlichen Phase, der sogenannten Matrix, und aus einer inneren, diskontinuierlichen Phase, die man als disperse Phase bezeichnet.

Besteht die disperse Phase ebenfalls aus einem Polymeren, dann spricht man auch von Polymerblends, besteht die disperse Phase aus einem anorganischen Füllstoff, dann bezeichnet man diese Mehrphasensysteme als verstärkte Polymere, und handelt es sich bei der dispersen Phase schließlich um Gase, beispielsweise um Luft, dann liegen Polymerschäume vor.

Obwohl diese Systeme schon länger bekannt sind, hat man auch hier erst in letzter Zeit gelernt, durch gezielten Aufbau besondere Eigenschaftskombinationen zu erreichen. Im folgenden sollen aus der Klasse der Polymerblends einige Neuentwicklungen besprochen werden.

Tabelle 3. Einheitlich aufgebaute Blockcopolymeren

Substanzklasse	Strukturelemente	Herstellverfahren
Block-Polyurethane	$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{[AR]}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{[AL]}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{[AR]}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-$	Polyaddition <sup>a</sup>
A-B-A-Blockcopolymeren	(Styrol) <sub>x</sub> -(Butadien) <sub>y</sub> -(Styrol) <sub>x</sub>	Anionische («lebende») Polymerisation
Äther/Ester-Blockcopolymeren	...-(Poly-THF)-(-PET)-...	Polykondensation <sup>b</sup>
Olefin-Blockcopolymeren	(PP-)-(-C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> -Copolymer-)-(-PE) (PP-)-(-C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> -Copolymer-)-(-PP)	Koordinative («lebende») Polymerisation <sup>c</sup>
Acetal/Äther-Blockcopolymeren	$-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-$	Kationische («übertragende») Copolymerisation

a) AR = Aromatischer Rest, AL = Aliphatischer Rest; b) THF = Tetrahydrofuran, PET = Polyalkylterephthalat; c) PP = Polypropylen PE = Polyäthylen, C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Copolymer = Äthylen/Propylen-Copolymeren

### 2.1 Multiple Polymer/Polymer-Dispersionen

Aus dem oben dargestellten schematischen Aufbau von polymeren Mehrphasensystemen ergibt sich, daß die Eigenschaften solchermaßen aufgebauter Produkte im wesentlichen von vier Faktoren abhängen werden:

- vom molekularen Aufbau der Matrix
- vom molekularen Aufbau der dispersen Phase
- von der Phasenmorphologie
- von der Grenzflächenhaftung zwischen den Phasen

In jüngster Zeit hat man nicht nur über die Einflüsse der Phasenmorphologie auf die Eigenschaften<sup>14, 15, 16</sup> wesentliche Erkenntnisse gesammelt, sondern vor allem auch, wie man durch gezielte Maßnahmen bei der Synthese eine gewünschte Morphologie einstellen kann. Dies gilt besonders für die Herstellung von Mehrphasensystemen durch radikalische Polymerisation, d.h. für solche Fälle, bei denen ein Monomeres A in Gegenwart eines gelösten Polymeren B polymerisiert wird. Auf diese Weise werden z.B. schlagzähe Polystyrole hergestellt, also Mehrphasensysteme mit einer harten Matrix (Polystyrol) und einer weichen dispersen Phase (Polybutadien). Dabei laufen einige chemische und physikalische Vorgänge<sup>17, 18</sup> ab, die für die Phasenmorphologie eine entscheidende Rolle spielen:

- Unverträglichkeit der beiden Polymeren. Vorgegebenes Polybutadien und neuentstehendes Polystyrol bilden im gemeinsamen Lösungsmittel Mono-Styrol zwei Phasen aus.
- Phaseninversion nach Erreichen eines bestimmten Umsatzes. Sobald der Umsatz der Polymerisation einen

Grad erreicht hat, bei dem das Volumen der Polystyrol/Styrol-Phase das Volumen der Polybutadien/Styrol-Phase übersteigt, tritt eine Phasenumkehr ein, dergestalt, daß die ursprünglich disperse Phase (Polystyrol/Styrol-Lösung) zur kontinuierlichen Phase wird.

- Bildung von Pfropfcopolymeren. Es war naheliegend und auch qualitativ schon länger nachgewiesen, daß bei den genannten Vorgängen nicht nur homopolymeres Styrol gebildet wird, sondern daß auch Pfropfcopolymere des Styrols auf Polybutadien entstehen. Diese *in situ* gebildeten Pfropfcopolymeren wirken als Öl-in-Öl-Emulgatoren, indem sie z.B. die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung beeinflussen und die Agglomeration oder gar Koagulation der dispersen Phase verhindern.

Durch die Arbeiten von P. Fischer<sup>19</sup> wurden nunmehr quantitative Daten über diese Vorgänge bekannt, und zwar sowohl hinsichtlich der Zusammenhänge Aufbau der Pfropfcopolymeren/Phasenmorphologie als auch hinsichtlich kinetischer Beziehungen zur gezielten Synthese dieser Pfropfcopolymeren.

#### 2.1.1 Einfluß der Struktur von Pfropfcopolymeren auf die Phasenmorphologie

Diese Einflüsse wurden dadurch studiert, daß zunächst aus Polymerisationsansätzen, die unter bestimmten Bedingungen geführt waren, durch eine spezielle Fraktioniertechnik, die *in situ* gebildeten Styrol/Polybutadien-Pfropfcopolymeren isoliert und sorgfältig charakterisiert (Molekulargewicht, Pfropfgrad, Pfropfzahl,

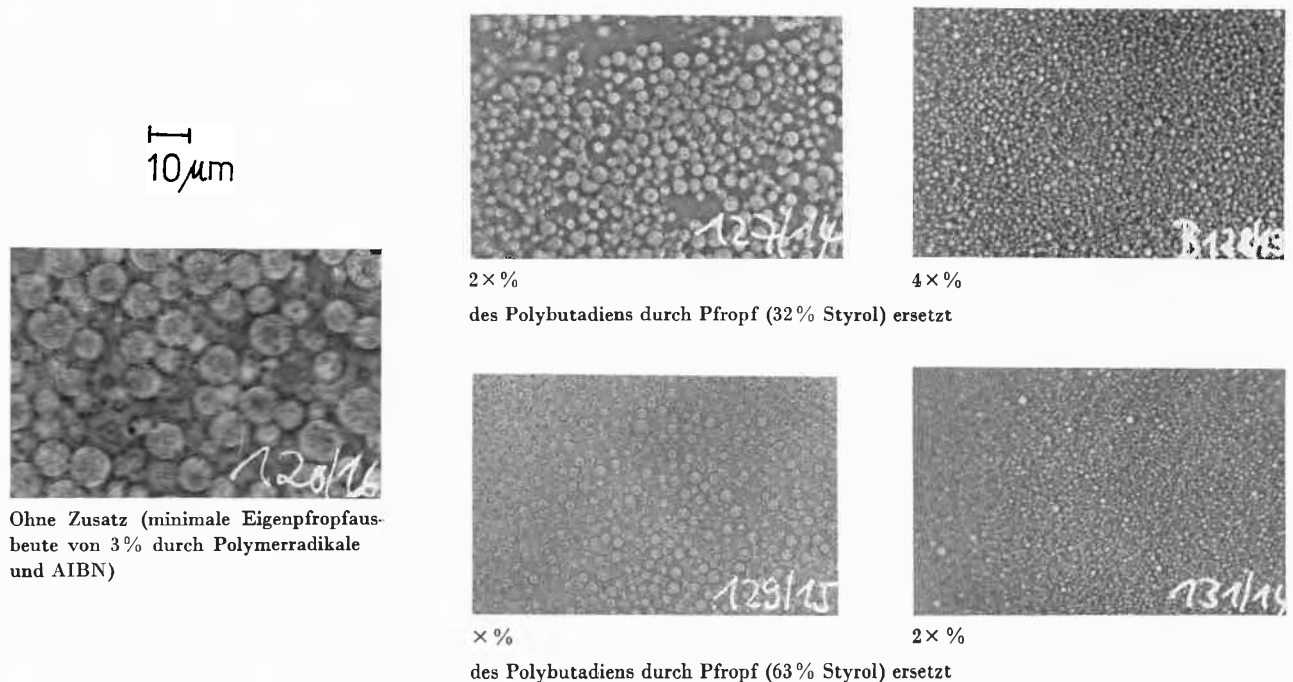


Abb.1. Abhängigkeit der Teilchengrößen der Polybutadienphase vom Zusatz isolierter Pfropfcopolymerer verschiedenen Pfropfgrades (6% PB in Styrol, 65°C)



Pfropflänge) wurden. Diese Pfropfcopolymeren wurden dann Polymerisationsansätzen zugesetzt, und die Beeinflussung der Phasenmorphologie wurde in Abhängigkeit von Menge und Struktur von Pfropfcopolymeren untersucht. Stellvertretend für eine Vielzahl von Versuchen sei in Abb.1 die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Menge an Styrol/Polybutadien-Pfropfcopolymeren dargelegt, die auf dem gleichen Polybutadienrückrat jeweils einen Styrolpfropfast verschiedener Länge besaßen (Polymerisationsansatz: 6% Polybutadien in Styrol gelöst plus x% Pfropfcopolymeres bei 65°C).

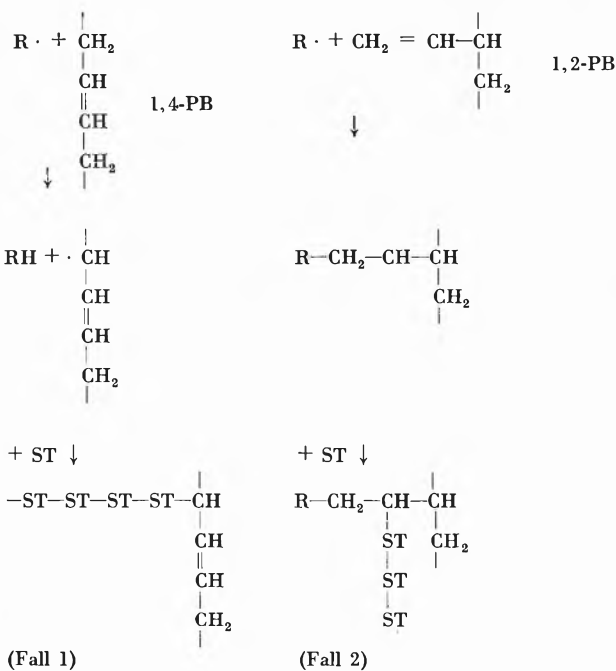
Wir erkennen also deutlich, daß durch verschieden zusammengesetzte Polybutadien/Styrol-Pfropfcopolymere die Phasenmorphologie beeinflusst wird, was sich in den mechanischen Eigenschaften, wie z.B. in der Schlagzähigkeit, ausdrückt.

### 2.1.2 Gezielte *In-situ*-Herstellung von Pfropfcopolymeren

Bevor wir die gezielte Synthese besprechen, wollen wir uns kurz den Mechanismus der Pfropfung ansehen: Die Pfropfung von Styrol auf Polybutadien kann auf zweierlei Weise erfolgen:

- durch eine Übertragungsreaktion mit einem Allylwasserstoffatom der 1,4- und der 1,2-Vinyleinheiten (Fall 1)
- durch eine Copolymerisation mit C=C-Doppelbindungen des PB, insbesondere mit den Vinylgruppen von 1,2-Struktureinheiten des Polybutadiens

Der radikalische Angriff auf diese Stellen kann durch Primärradikale oder durch Polymerradikale erfolgen.



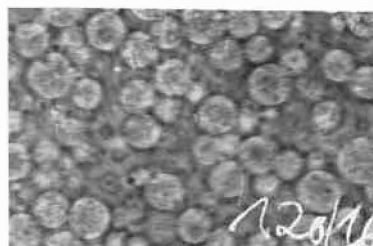
Fischer hat für die Effektivität der Pfropfung eine Bruttopfropfkonstante  $C_{Br}$  als Verhältnis des Pfropferfolges  $U_G$  zum Monomerumsatz  $U_M$  definiert

$$C_{Br} = \frac{U_G}{U_M} = \frac{\text{Propferfolg}}{\text{Monomerumsatz}}$$

wobei unter Pfropferfolg  $U_G$  die Menge des gepfropften Polybutadiens verstanden wird. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Reaktivität von Primär- und Polymerradikalen, die man messen kann, sowie der Übertragungsreaktion an Allylwasserstoffatomen oder der Copolymerisation als Möglichkeiten der Pfropfung ergibt sich für die Bruttopfropfkonstante folgender kinetischer Zusammenhang, und zwar getrennt für jede Struktureinheit, d.h. für 1,4-*cis*, 1,4-*trans*- und 1,2-Vinyl-Einheiten:

$$C_{Br} = P_{n,G} \left( \frac{1}{r_1} + C_{\dot{U},Pol} + C_{Prim} \right)$$

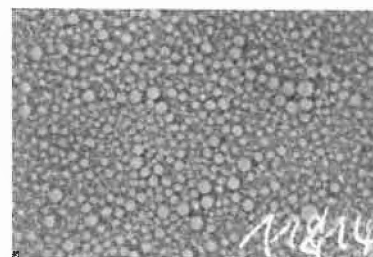
- |       |                   |  |
|-------|-------------------|--|
| wobei | $r_1$             | = Copolymerisationsparameter Styrol/je-weilige Doppelbindung im Polybutadien   |
|       | $C_{\dot{U},Pol}$ | = Übertragungskonstante Polymerradikale zu Allylwasserstoff  |
|       | $C_{Prim}$        | = Übertragungskonstante Primärradikale zu Allylwasserstoff + Addition Primärradikale an C=C-Doppelbindungen des Polybutadiens relativ zum Kettenstart mit Monostyrol |
|       | $P_{n,G}$         | = Zahlenmittel des Molekulargewichtes des vorgelegten Polybutadiens  |



0,008 mol/Liter AIBN  
 $M_{w,PS} = 1,4 \cdot 10^5$

Pfropfausbeute 3%

6% Polybutadien  
in Styrol bei 65°C



0,02 mol/Liter BPO  
 $M_{w,PS} = 1,3 \cdot 10^5$

Pfropfausbeute 15%

10µm

Abb.2. Auswirkung schwacher und starker Pfropfung auf die Morphologie des Systems Polybutadien/Polystyrol

Die einzelnen Konstanten sind getrennt für Polymer- und Initiatorradikale und bezogen auf die Reaktivität der einzelnen Struktureinheiten des Ppropfrückrates in vielen Fällen experimentell bestimmbar, so daß man das Ziel dieser Untersuchungen, nämlich die kinetische Vorherberechnung von Ppropfcopolymerisationen, weitgehend erreicht hat. Da man außerdem nunmehr weiß (s. 2.1.1), welche Beziehungen zwischen Struktur der Ppropfcopolymeren und der Morphologie bestehen, hat man es damit auch in der Hand, die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Mehrphasensysteme gezielt einzustellen. Dies ist in Abb. 2 demonstriert, wobei nun nicht wie vorhin die Teilchengröße durch getrennte Zugabe von Ppropfcopolymeren, sondern durch deren gezielte *In-situ*-Herstellung eingestellt wurden.

## 2.2 Transparente Mehrphasensysteme

Die zur Zeit wichtigsten amorphen polymeren Mehrphasensysteme mit harter Matrix und weicher disperser Phase sind Blends aus Polystyrol oder PVC mit Kautschuken. Durch das Einbringen der Kautschukphase geht allerdings die Transparenz der harten Phase verloren, weil das Licht an der Grenzfläche zweier Phasen mit unterschiedlichem Brechungsindex gestreut wird. Diesen für viele Anwendungszwecke erheblichen Nachteil kann man auf zweierlei Art und Weise beheben:

- Reduzierung der Teilchengröße der dispersen Phase unterhalb die Lichtwellenlänge
- Angleichung des Brechungsindex einer oder beider Phasen durch statistische oder durch Propfcopolymerisation mit einem Monomeren, dessen Brechungsindex von dem der Phasen abweicht

Obwohl der erstgenannte Weg einfacher ist, wird er selten alleine benutzt, da schon wenige zu große Kautschukteilchen die Transparenz stark beeinträchtigen. Der zweite Weg ist wesentlich schwieriger zu realisieren. Er beruht darauf, daß zwischen der Zusammensetzung von Copolymeren und deren Brechungsindex ein systematischer Zusammenhang besteht und daß sich die Brechungsindizes von Copolymeren aus den Atom- oder Gruppeninkrementen der Molrefraktion und der Dichte vorausberechnen lassen. Es sind hier grundsätzlich zwei Synthesemöglichkeiten gegeben. Im ersten Fall gleicht man den Brechungsindex der Matrix durch eine statistische Copolymerisation dem Brechungsindex der dispersen Phase an. Auf diesem Prinzip basieren einige transparente ABS-Polymerisate, bei denen die Brechungsindexdifferenz zwischen der Poly-Styrol/Acrylnitril Matrix ( $n_D = 1,57$ ) und der dispersen Polybutadienphase ( $n_D = 1,52$ ) durch partiellen Einbau von

Methylmethacrylat ( $n_D[\text{PMMA}] = 1,49$ ) anstelle von Acrylnitril ausgeglichen wird.

Beim zweiten Weg geht man umgekehrt vor. Hier läßt man die Matrix unverändert und gleicht den Brechungsindex der Weichphase durch eine Copolymerisation dem ersteren an. Technisch wird dieses Verfahren bei transparenten schlagzähem PVC/Kautschuk-Blends angewandt, indem man statt Polybutadien einen Styrol/Butadien-Kautschuk verwendet, der soviel Styrol enthält, daß der Brechungsindexunterschied zwischen Homo-Polybutadien und PVC ausgeglichen wird. Zusätzlich wird auch die zur Grenzflächenverträglichkeit der beiden Phasen nötige Ppropfung der Kautschukphase mit solchen Monomerkombinationen (z. B. mit Styrol/Methylmethacrylat-Mischungen) vorgenommen, die im Brechungsindex den Blendkomponenten entsprechen. In beiden Fällen erhält man Polymerblends, die bei unverändert guter Schlagzähigkeit die Transparenz des unmodifizierten Produktes beibehalten.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Drs. L. Bohn, K. H. Burg, J. P. Fischer, R. Hartwimmer, H. J. Leugering, H. Schlaf und G. Sextro, auf deren teilweise unveröffentlichten Ergebnissen ein wesentlicher Teil dieses Referates aufgebaut ist.

## Literaturverzeichnis

- 1 R. C. Schulz, *Chimia* 28 (1974) 455.
- 2 D. W. van Krevelen, *Chimia* 28 (1974) 504.
- 2a R. Hartwimmer, unveröffentlichte Versuche.
- 3 M. Modena, C. Garbuglio und M. Ragazzini, *J. Polymer Sci.* 1972, Part B-10, S. 153.
- 4 H. Starkweather, *J. Polymer Sci. (Physics)* 1973, 587.
- 5 Siehe dazu z. B. N. G. Gaylord und A. Takahashi, *Advances in Chemistry Series* 91 (1969) 94. T. Tazuke und S. Okamura, *J. Polymer Sci. A-1* (1969) 715. N. C. Gaylord und A. Takahashi, *J. Macromol. Sci. (Chem.) A-4* (1970) 127. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. (Reviews) D-4* (1970) 183. S. Pasynkiewicz, T. Diem, W. Kuran und K. Kolbrecka, *Makromol. Chem.* 156 (1972) 251. N. G. Gaylord, B. K. Patnaik und N. Patnaik, *J. Macromol. Sci. (Chem.) A-6* (1972) 81. J. Furukawa, H. Amano und R. Hirai, *J. Polymer Sci. A-1*, 10 (1972) 681. M. Rätzsch, *Plaste u. Kautschuk* 19 (1972) 169.
- 6 K. H. Burg, H. Schlaf und H. Cherdron, *Makromol. Chem.* 145 (1971) 247.
- 7 H. Cherdron, *J. Macromol. Sci. (Chem.) A-6* (1972) 1077.
- 7a J. P. Kennedy, *Pure & Applied Chem.* 8 (1973) 169; *Polymer Preprints* 14 (1973) 974, 1069.
- 8 H. Schlaf, unveröffentlichte Versuche.
- 9 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* 152 (1972) 311.
- 10 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* 162 (1972) 103.
- 11 D. Fleischer und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 12 L. Bohn, *Kolloid-Z./Z. Polymere* 213 (1966) 55.
- 13 L. Bohn, *Rubber Chem. Technol.* 41 (1968) 495.
- 14 L. Bohn, *Angew. makromol. Chem.* 20 (1971) 129.
- 15 L. Bohn, *Angew. makromol. Chem.* 29/30 (1973) 25.
- 16 L. Bohn, *Polymer Preprints* 15 (April 1974) 323.
- 17 G. E. Molau, *J. Polymer Sci. A-3* (1965) 1267.
- 18 G. E. Molau und H. Keskkula, *J. Polymer Sci. A-1* (1966) 1595.
- 19 J. P. Fischer, *Angew. makromol. Chem.* 33 (1973) 35.



## Synthetic Routes to Polyethersulphones

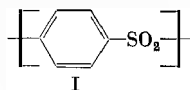
By J. B. Rose \*

### Summary

The polyethersulphones are a group of polycondensates composed of aryl or aryl alkyl residues joined together with ether and with sulphone bonds. Many polymers of this general structure have been prepared in the laboratory, but so far commercial manufacture has been restricted to materials based on only three different repeat units. There are two main routes to these polymers; polysulphonylation whereby intermediates containing aryl ether groups are linked together with sulphone bonds in the polycondensation process and polyetherification when ether linkages are formed by polycondensation of aryl sulphone intermediates. These routes are complementary in that many structures made by one route can not be made by the other, but some structures can be made by either route. Choice of the route for building a particular repeat unit into polymer chains depends primarily on the availability of the appropriate intermediates, and advances in the synthesis of intermediates has increased the variety of structures that can be made, but the detailed chemistry of the polycondensation processes can lead to structural complications in the polymers and this limits the usefulness of certain intermediates.

### Introduction

The polyethersulphones form a family of polycondensates in which the polymer chains are composed of aryl or aryl alkyl residues joined together with ether and with sulphone bonds. Many polymers of this general structure have been made in the laboratory since synthetic routes capable of producing polyethersulphones of high molecular weight were devised in the early nineteen sixties,<sup>1, 2, 3</sup> but so far commercial scale exploitation of these polymers as thermoplastics has been restricted almost entirely to materials based on the repeat units shown in Table 1. These polymers can be regarded as derivatives of polyphenylenesulphone I, which was first prepared and characterised in Switzerland by Dr. Gabler and his colleagues<sup>4</sup> at Emser Werke. Polyphenylenesul-



phone, I, can not be melted below 500°C and the introduction of inter ring linkages other than  $-\text{SO}_2-$  is necessary to increase chain flexibility and obtain thermoplastic materials. This is achieved in the commercial products predominantly by the introduction of aryl ether linkages and as the proportion of these linkages is increased there is a progressive reduction in  $T_g$  and a corresponding increase in thermoplasticity. The availability of suitable polycondensation intermediates sometimes leads to difficulties in synthesis particularly when preparing polymers containing a low proportion of flexible linkages, so that the polyethersulphones of higher softening point are the more expensive.

This paper describes the two main routes to polyethersulphones and considers the applicability of these routes to the synthesis of the polymeric structures listed in Table 1.

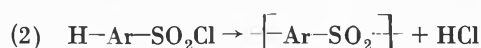
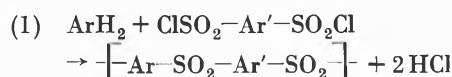
Table 1. Polyethersulphone Thermoplastics

PRODUCT	POLYMER REPEAT UNIT(S)	SOFTENING BEHAVIOUR
ASTREL 360 (3M Corp <sup>U.S.</sup> )	 and first unit predominates	Tg. 285°C; injection moulds in special machines.
Polyethersulphone 720 P (ICI)	 and second unit predominates	Tg. 250°C; injection moulds with difficulty in conventional equipment.
Polyethersulphone 200 P (ICI)		Tg. 230°C; injection moulds in conventional equipment.
Udel Polysulfone (Union Carbide Corp <sup>U.S.</sup> )		Tg. 190°C; injection moulds in conventional equipment

\* Dr. J. B. Rose  
Imperial Chemical Industries Ltd.  
Plastics Division  
P. O. Box 6  
Bessemer Road  
Welwyn Garden City  
Hertfordshire AL7 1HD, England

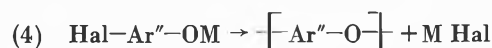
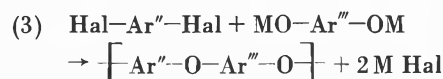
## General Synthetic Methods

There are two main possibilities, either a polysulphonylation process can be used to link up aryl ethers with sulphone groups, reactions (1) and (2), or a polyether synthesis, reactions (3) and (4), employed to join up aryl sulphone intermediates with ether linkages. The methods are quite different chemically but complement each other as polymer structures made by one route often can not be made by the other,



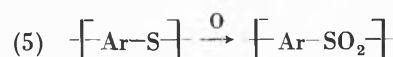
Ar and Ar' are arylene residues which may contain ether linkages

although some structures can be made by either type of process. Each process requires two different functional groups and these can be supplied in different polymer intermediates, as in reactions (1) and (3), or in some cases both groups can be included in a single intermediate as in reactions (2) and (4).



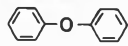
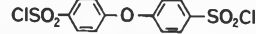
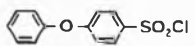
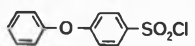
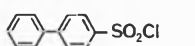
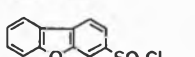
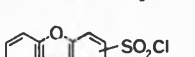

M is an alkali metal; Ar'' and Ar''' are arylene residues and Ar'' contains -SO<sub>2</sub>-

There is also a third process, reaction (5), in which polymers containing aryl sulphide linkages are oxidised to polyarylsulphones and this appears to be the only route to well characterised polymers of structure I.



The polysulphonylations, (1) and (2), are typical aromatic substitutions in which sulphone bonds are formed when rings are attacked by an electrophilic reagent produced by interaction of an aryl sulphonyl chloride with a Friedel-Crafts catalyst. For this process the catalyst should be selected from FeCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> or InCl<sub>3</sub>, as only small (≤ 1 wt %) quantities of these halides are required and this is important as it eliminates side reactions and helps considerably with the problem of catalyst removal from the polymers (see reference 5 for a more complete discussion and for the primary references). Some examples of polysulphonylation, which can be carried out either in the melt or in solution, are given in Table 2<sup>1,3</sup>.

Table 2. Polysulphonylations

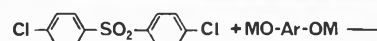
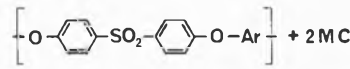

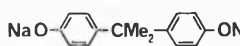
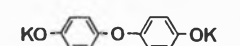
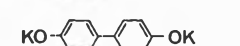
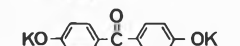
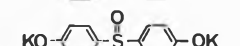

Sulphonyl Chloride	Reaction Conditions			Time	Polymer RV
	Solvent*	[FeCl <sub>3</sub> ]	Temp.		
	Melt	0.32wt%	290°	4hrs	0.61
					
	A	0.6wt%	120°	4hrs	0.57
	B	0.08	170°-190°	6	0.59
	C	0.10	160°-230°	20	0.20
	B	0.08	140°-220°	15	0.57
	B	0.10	130°-210°	20	0.22
	B	0.13	150°-200°	20	0.20

\*A is nitrobenzene, B is dimethyl sulphone, C is chlorinated biphenyl

Data taken from MEB Jones British Patent 1,016,245  
HA Vogel British Patent 1,060,546

A polyether synthesis according to equation (3) was described first<sup>2</sup> by Johnson and Farnham of Union Carbide Corporation. In this process ether bonds are formed via displacement of halogen by phenoxide anions, and to obtain polyethersulphones one or both of the arylene residues must contain the sulphone group.

Table 3. POLYCONDENSATION OF 4,4'-DICHLORODIPHENYLSULPHONES WITH BISPHENOXIDES<sup>2</sup>

BISPHENOXIDE	Reaction Conditions			Polymer RV
	Solvent	Temp.	Time	
				
				
				2 M Cl
	dmso	25-145°	0.5hrs	0.94
	dmso	135	4.0	0.71
	dmso	130	3.0	0.50
	dmso	165	4.0	0.70
	dmso	165	10.0	0.50
	dmso	165	10.0	0.30
	Sulpholan	235	6.0	0.97

dmso is CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub> and Sulpholan  $\overline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2}$

Data from Farnham et al. J. Poly. Sci. A-1, 1967, 5, 2375

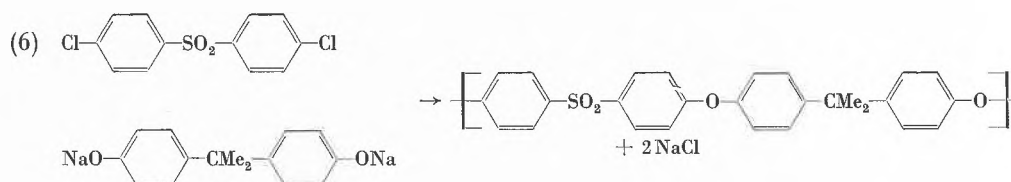
In fact the sulphone group is an essential constituent of the dihalide, as it plays a vital part in the reaction by activating the halogens to attack by the phenoxides.<sup>6</sup> Examples of reaction (3) are given in Table 3, the reaction medium employed being dimethyl sulphoxide or sulpholan. The employment of dipolar aprotic solvents is an important feature of the process, for these dissolve both the reactants and the polymeric products and their use to enhance the rates of certain nucleophilic substitution reactions is well known.<sup>7</sup>

In this series of polymers a reduced solution viscosity  $RV \geq 0.4$  is required to obtain useful mechanical properties, and this can be attained with many different bisphenoxides so that reaction (3) can be used to give a wide range of potentially useful polymers. Examples of polyetherifications in which both functional groups are built into a single polymer intermediate, reaction (4), are given in Table 4. Intermediates of this type melt in the region of 300° and at this temperature polycondense rapidly, so that polymerisations can be performed in the melt, but these intermediates can also be polycondensed in dipolar aprotic solvents.<sup>8</sup>

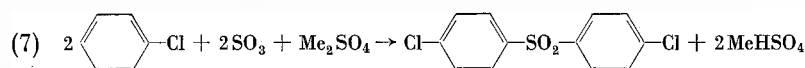
When deciding which process to use for the synthesis of a particular polyethersulphone, the most important consideration is the availability of suitable intermediates, but even if suitable intermediates are available restrictions may be imposed by the detailed chemistry of the synthesis, especially with the polysulphonylations (1) and (2).

### Synthesis of «Udel» Polysulfone

The only obvious route to this polymer is the polyether synthesis (6). This reaction proceeds smoothly in dimethyl sulphoxide at 140°<sup>9</sup> and of the two reactants required, the bisphenoxide is easily made by treating "bisphenol A" with aqueous sodium hydroxide and then removing the water by azeotropic distillation. The dichloride, bis(4-chlorophenyl)sulphone, presents more of a problem as prior to its appearance as a polymer in-



intermediate it was used only in relatively small amounts. However, it is now manufactured on a substantial scale from chlorobenzene, and the most elegant process is that discovered in France by Joly,<sup>10</sup> reaction (7), which gives yields of 80 to 90%.



### Synthesis of Polyethersulphone

*Polysulphonylations.* There are at least four possible routes to polyethersulphones, two being polysulphonylations, while the other two are variants of the polyether synthesis. Two routes involving polysulphonylation are as shown in Figure 1, and in both cases the starting material is diphenyl ether, which is manufactured on a substantial scale. Of these two processes, the one involving bis(4-chlorosulphonylphenyl) ether would be preferred on the grounds of availability of intermediates, as the alternative route requires 4-chlorosulphonylphenyl ether which is a solid of low melting point that would be difficult to obtain in a pure form on a large scale. However, there are structural complications with these reactions arising from the orientation of the sulphonylation reaction by which chain extension occurs and also from the possibility that chain branching may

Table 4 POLYCONDENSATION OF HALOGENOPHENYLSULPHONYL PHENOXIDES<sup>8</sup> IN THE MELT

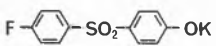
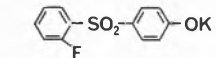
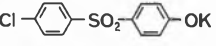
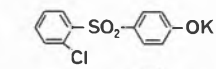
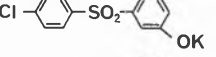
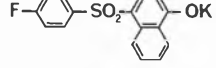
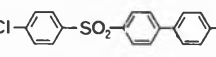
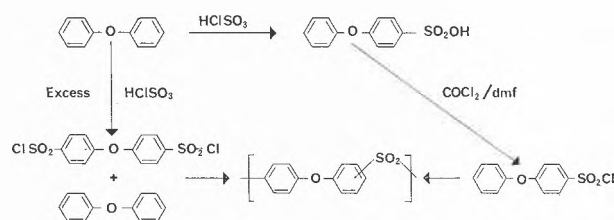
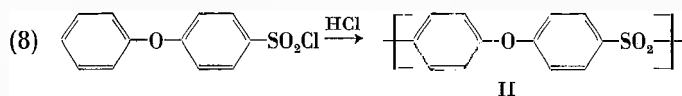
Halogenophenoxide	Polycondensation Conditions		Polymer RV
	Temp.	Time	
	280°	1hr	3-0
	280°	3	0.39
	280°	0.5	1-0
	300°	0.5	0.1
	300°	0.25	2.3
	280°	1	0.60
	310°	1	0.54

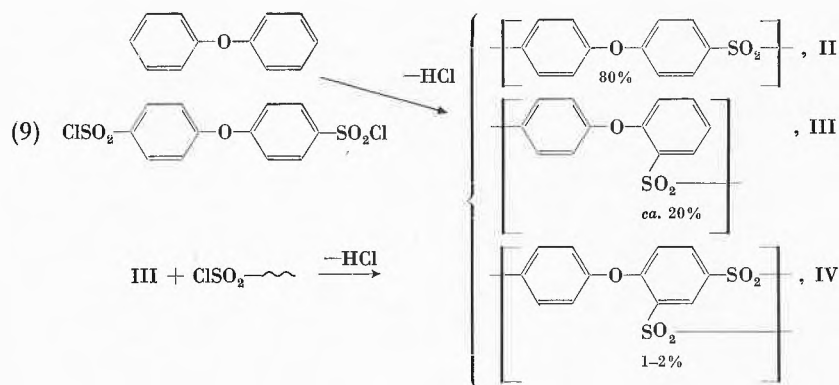
Fig.1 Routes to Polyethersulphone by Polysulphonylation



take place *via* disulphonylation. Aryl ether groups are usually *ortho/para*-orientating<sup>11</sup> but structural investigation by n.m.r. spectroscopy showed that the polymer from reaction (8) consists essentially of the all-*para*-repeat unit, II.<sup>12</sup> However, in reaction (8)



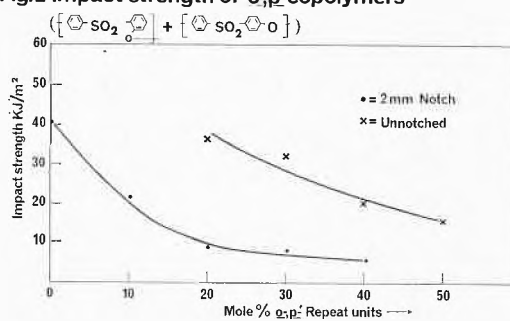
the sulphonylating species must always attack diphenyl ether residues attached to sulphonylchloride or sulphone groups and we have suggested<sup>12</sup> that the electron withdrawing effect of the  $-\text{SO}_2-$  groups acts through the ether linkages to direct sulphonylation away from the *ortho*-positions, so that the orientation in reaction (8) is virtually all-*para*. Polymers made by reaction (9) were shown<sup>12,13</sup> to contain *ca.* 20% of the *ortho/para*-repeat unit, III. This is as would be expected, for here half of the sulphone linkages are formed by monosulphonylation of diphenyl ether itself. In the absence of  $-\text{SO}_2-$  substituents a more normal *ortho/para*-ratio is obtained and a significant proportion of *ortho/para*-repeat units are formed. The all *para*-repeat unit, II, is resistant to further sulphonylation, but the *ortho/para*-repeat, III, can react further to give a branch point of structure, IV, presumably because the vacant *para*-position in III is still relatively reactive.



Thus polymers from reaction (8) are virtually unbranched whereas those from reaction (9) contain 1 to 2% of the branch points, IV.<sup>14,15</sup>

The difference in structure between polymers from reaction (8) and those from (9) is important technically. The homopolymer, II, is a mechanically tough material which is used as a high temperature engineering thermoplastic, but progressive replacement of the all *para*-repeat units by *ortho/para*-ones leads to a rapid loss in

Fig.2 Impact strength of *o,p'*-copolymers



toughness (Figure 2) and the polymer from reaction (9) is a brittle material.<sup>13</sup>

### Polyetherifications

Synthesis of polyethersulphone, II, by polyetherification can be performed according to equation (10) or (11). Reaction (10) is directly analogous to the "Udel" process, reaction (6), but as higher temperatures are required it is necessary to use sulpholane (tetrahydrothiophene dioxide) as the solvent in place of dimethyl sulphoxide. The dihydric phenol required, "bisphenol S", is readily obtained by hydrolysis of the dichloride with aqueous sodium hydroxide at 240°. Investigation has shown that hydrolysis of bis(4-chlorophenyl)sulphone proceeds in two distinct stages because the first chlorine is displaced approximately 100 times faster than the

second,<sup>17</sup> so that the chlorophenoxide, V, required for the polycondensation (11), is also easily made. Other routes to 4-halogenophenylsulphonyl phenols, suitable as intermediates for the single reactant polyether synthesis (4), have been developed<sup>18,19</sup> based on the use of diarylcarbonates as "protected" aryl phenols. Thus, reaction (12) provides a convenient route to the compound VI, which can not be made by hydrolysis of the corresponding dichloride.

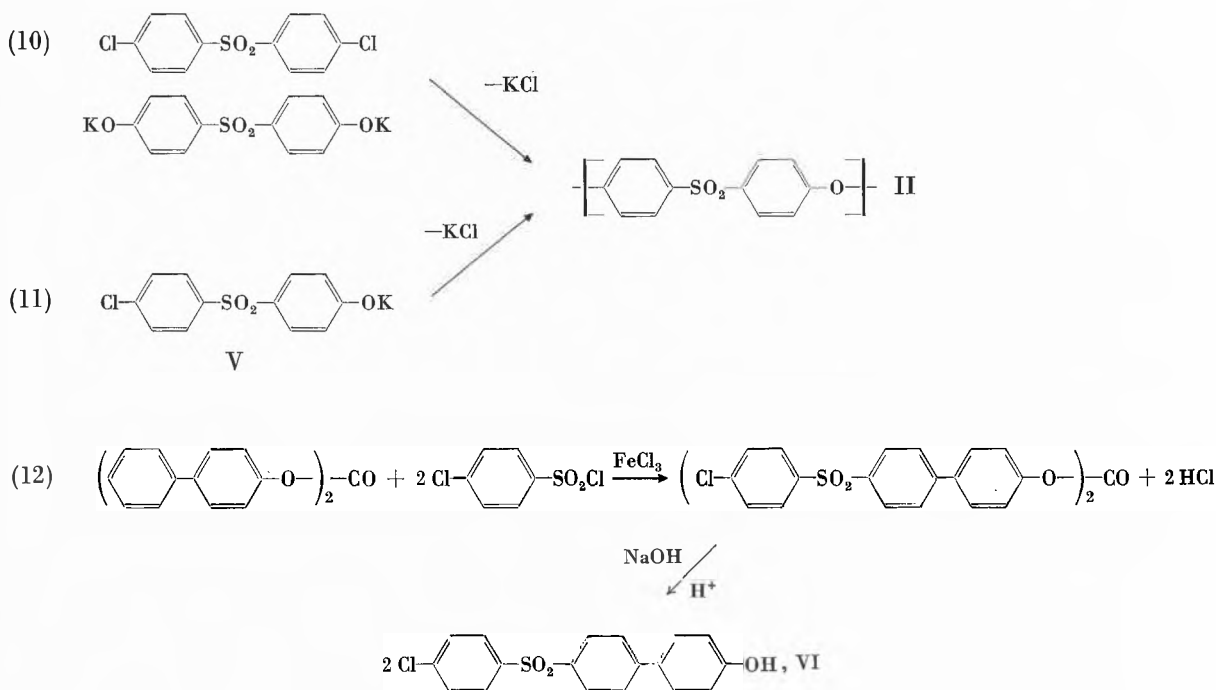
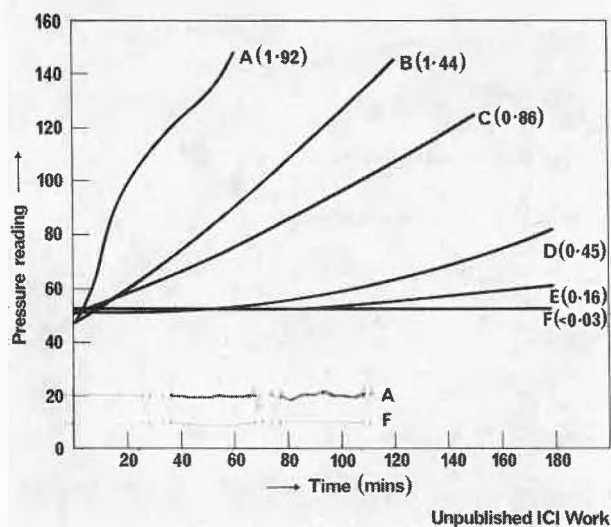


Fig.3 Melt Stability of Polyethersulphones

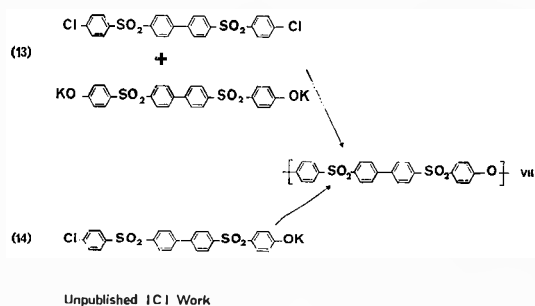


In polyetherifications such as (10) and (11) the functional groups on the ends of the growing polymer chain are halogen and alkali metal phenoxide. Methyl chloride reacts rapidly with the phenoxide end-groups converting them to methoxyl groups and this provides an effective means of terminating chain growth.<sup>2</sup> Transformation of phenoxide chain ends (which would be converted to hydroxyl on isolating the polymer) to methoxyl ends has a marked effect on certain polymer properties and in particular on the polymer's stability in the melt at high

temperatures. The importance of this effect technologically can be judged from Figure 3 in which the melt stability, as indicated by the invariance of melt viscosity with time at 380°, of a polymer free from hydroxyl ends is compared with that for polymers of comparable molecular weight containing different concentrations of hydroxyl end-groups.<sup>8</sup> Polymers containing substantial concentrations of hydroxyl ends show a marked increase in melt viscosity with time due to a decomposition process which leads to chain branching, cross linking and the evolution of gases. The increase in viscosity would make melt fabrication very difficult and the effects that the decomposition would have on melt fabricated products is indicated by the appearance of the samples of extrudate (attached to the lower part of Figure 3) produced during melt viscosity measurements.

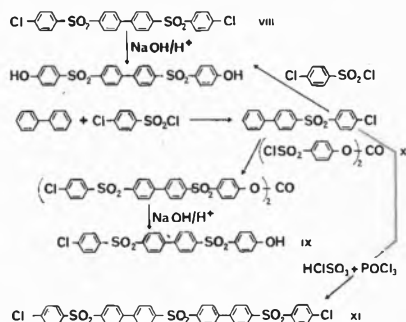
#### Synthesis of Copolymers Containing Diphenylenesulphone Repeat Units

Selection of routes for the synthesis of these polymers is very dependent on the availability of suitable intermediates. The 50/50 copolymer, VII, can be made by polyetherifications such as (13) and (14) in Figure 4, and the intermediates required for these polycondensations via routes such as those shown on Figure 5.<sup>19</sup> The "long chain dichloride", VIII, had been prepared previously by Huismann,<sup>20</sup> but the chlorophenoxide, IX, (prepared by use of the novel 4-hydroxyphenylsulphonylating agent, X) and the "super long chain dichloride",

Fig.4 Synthesis of Copolymers by Polyetherification<sup>8</sup>

XI, were prepared especially for polycondensation.<sup>19</sup> Polyethersulphones containing up to 67 mole-% of diphenylenesulphone repeat units can be made in this way but the purification of oligomeric intermediates such as XI and their use in polycondensation systems present considerable difficulties due to their insolubility. The intermediates required to make copolymers con-

Fig.5 Synthesis of Copolymer Intermediates

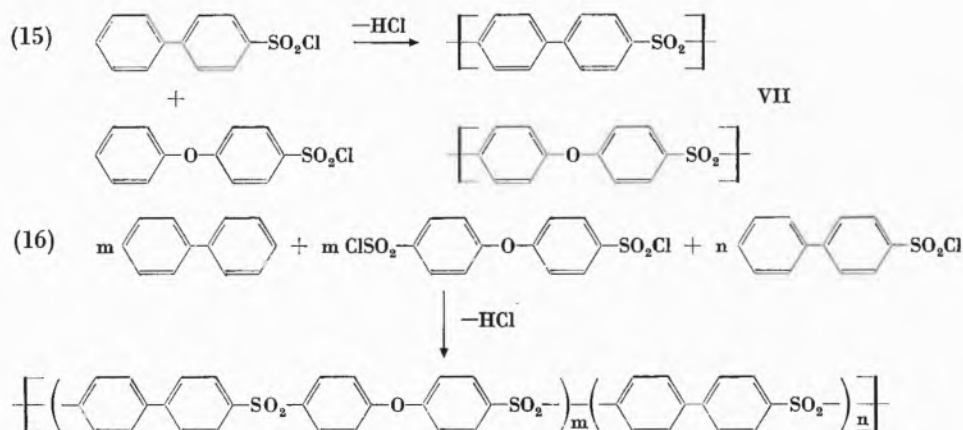


V.J. Leslie and J.B. Rose British Patents 1308140, 1352137  
R.G. Feasey and J.B. Rose Belgian Patent 770083

taining high proportions of diphenylenesulphone repeat units by polysulphonylation are reasonably accessible and a series of polymers containing up to 100% of these repeats can be obtained using mixtures of monosulphonyl chlorides as in reaction (15). Another recipe, reaction (16), which avoids using 4-chlorosulphonylphenyl phenyl ether has also been recommended<sup>21</sup> for the production of copolymers containing high proportions of diphenylene sulphone repeat units.

### Conclusion

Returning to consider the structures listed in Table 1, it is clear that polyetherification is the preferred route to "Udel" Polysulfone, and as over 50 wt % of the polymer repeat unit is derived from "bisphenol A", "Udel" can be produced relatively cheaply. Polyethersulphone having the required all *para*-structure could be made by polysulphonylation provided that 4-chlorosulphonylphenyl phenyl ether is used as the polycondensation intermediate. However, this compound would be difficult to produce on a commercial scale so that a polyether synthesis is preferred for this polymer. Both possible routes are based on bis(4-chlorophenyl)sulphone and although this compound is now produced on a substantial scale it is still much more expensive than "bisphenol A", so that polyethersulphone is more costly to produce than "Udel". There is a choice of routes to the copolymers of very high softening point containing diphenylenesulphone units, but it is likely that polyetherification would be preferred for those copolymers containing a preponderance of diphenylenethersulphone units while polysulphonylation is the preferred route to those copolymers in which the diphenylenesulphone unit predominates. In both cases the intermediates required are speciality chemicals so that these copolymers are inevitably very expensive.





## References

- 1 H. A. Vogel, British Patent 1,060,546 (April 1963).
- 2 A. G. Farnham and R. N. Johnson, British Patent 1,078,234 (July 1963).
- 3 M. E. B. Jones, British Patent 1,016,245 (November 1962).
- 4 Inventa AG, British Patent 1,234,008 (July 1969).
- 5 J. B. Rose, *Chem. Ind.* 1968, 461.
- 6 R. L. Heppoletti and J. Miller, *J. Chem. Soc.* 1956, 2329.
- 7 A. J. Parker, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 16 (1962) 163.
- 8 Unpublished ICI work.
- 9 R. N. Johnson, *Preparative Methods of Polymer Chemistry* (Editors: W. R. Sorenson and T. W. Campbell,) Interscience, New York 1968, p. 181.
- 10 R. Bucourt, J. Mathiew and R. Joly, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas* 78 (1959) 527.
- 11 C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell and Sons Ltd., London 1969, p. 282.
- 12 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, B. E. Jennings, M. E. B. Jones and J. B. Rose, *Polymer* 6 (1965) 589.
- 13 J. B. Rose, *Polymer* 15 (1974) 456.
- 14 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, S. Gaskin, M. E. B. Jones and J. B. Rose, *J. Polymer Sci. (Part C)* 1969, 747.
- 15 M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, S. Gaskin, Mrs V. Kendal and J. B. Rose, *Polymer* 9 (1969) 265.
- 16 R. Barclay and T. Sulzbert, *High Polymers* 27, Wiley/Interscience, New York 1972, p. 604.
- 17 A. B. Newton and J. B. Rose, *Polymer* 13 (1972) 465.
- 18 R. G. Feasey and J. B. Rose, British Patent 1,357,344.
- 19 V. I. Leslie and J. B. Rose, British Patents 1,308,140 and 1,352,137.
- 20 J. Huismann, German Patent 701,954, 1946.
- 21 H. A. Vogel, British Patent 1,122,192.



R. Gabler



J. Studinka

## Summary

A method is described by which aromatic polythioethers containing sulfone groups regularly distributed along the polymer chain are oxidized in solid suspensions quantitatively to polyarylenesulfones of the general structure  $-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2-$ , Ar being identical or different nuclei such as benzene, naphthalene or diphenyl. Polymers of this type have heretofore not been obtained in a pure state and with high molecular weight.

The all-*para*-substituted benzene analog according to the above structure, poly-1,4-phenylenesulfone, is of particular interest due to its high crystalline melting point (520°C) and outstanding thermal and chemical stability. It is insoluble in all solvents, however, if the oxidation is conducted in sulfuric acid suspension a soluble intermediate is observed which is suitable for fiber or film formation. Solubility and color effects are discussed in the light of published work with monomer model compounds.

## 1 Einleitung

Für rein aromatische Polyphenylensulfone, die neben der Sulfongruppe noch weitere zweiwertige Brücken-

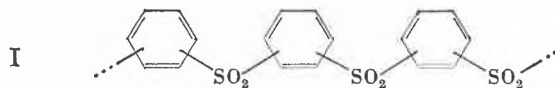
\* Gekürzte Wiedergabe des Vortrages

\*\* Dr. R. Gabler  
Emser Werke AG  
Forschungs-Abteilung  
Binzstraße 39  
8045 Zürich

## Neue Polyphenylensulfone Reaktionen an festen Polymeren\*

Von R. Gabler\*\* und J. Studinka

glieder oder die einfache Bindung zwischen den Benzolringen enthalten, sind verschiedene Herstellungsverfahren und die wesentlichsten Eigenschaften der Polymeren beschrieben worden<sup>1-5</sup>. Dagegen scheinen Polyphenylensulfone, die alternierend nur aus Phenyl- und Sulfongruppen aufgebaut sind (Formel I), noch nicht erhalten worden zu sein, wenn man von oligomeren Modellsubstanzen<sup>6</sup> absieht.



Von Yamaguchi und Nagai<sup>7</sup> beschriebene und als Poly-1,4-phenylsulfone bezeichnete Produkte, die nach den Reaktionswegen (1) oder (2) erhalten wurden, weichen in ihren analytischen Daten ganz erheblich von den Sollwerten ab, so daß ihnen nicht die Formel I zugeschrieben werden kann.

Ein weiterer Weg, um in einer einfachen und übersichtlichen Reaktion zum Poly-1,4-phenylsulfon zu gelangen, nämlich durch Oxidation des Poly-1,4-phenylensulfids<sup>8</sup>, hat ebenfalls nicht zum Erfolg geführt, denn

die Oxidationsversuche ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nur teiloxidierte Produkte. Diesem Befund widerspricht aber die leichte Oxidierbarkeit von ganz ähnlich gebauten aromatischen Polythioäthern<sup>5</sup> zu den entsprechenden Polysulfonen. Dieser Widerspruch veranlaßte uns, die Oxidierbarkeit von aromatischen Polythioäthern systematisch auf breiter Basis zu untersuchen, mit dem Nebenziel, die noch nicht im reinen und hochmolekularen Zustand erhaltenen Polyphenylensulfone der Formel I herzustellen.

## 2 Herstellung der Ausgangspolymeren

Da wir vermuteten, daß die leichte und quantitative Oxidierbarkeit des Schwefels auf die im Ausgangspolymeren bereits vorhandenen stark polaren Sulfon-

gruppen zurückzuführen ist, wandten wir uns zunächst der Oxidation von Polythioäthersulfonen der Formel II zu.

Sulfongruppenhaltige Polythioäther dieses Typs sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. So erhält man das Polythioäthersulfon mit  $n = 1$  durch Umsetzung von 4,4'-Dichlordiphenylsulfon mit Natriumsulfid<sup>9</sup>. Da auf diesem Wege jedoch nur Polymere mit sehr niedrigen Molekulargewichten (red. spez. Visk.  $< 0,2$ ) erhalten werden konnten, wurde von einer Verwendung für Oxidationszwecke vorläufig abgesehen.

Zu echten Hochpolymeren der Formel II mit  $n = 2$  oder 3 gelangt man jedoch, wenn aromatische Dimercaptoverbindungen in einem polar aprotischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines Säureakzeptors mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon umgesetzt werden<sup>4</sup>. Aus den relativ leicht zugänglichen Dimercaptanen 1,3-Dimercaptobenzol, 1,4-Dimercaptobenzol, 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid und 1,5-Dimercaptonaphthalin wurden durch Polykondensation mit 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und 4,4'-Bis-(4-chlor-phenyl-sulfonyl)-diphenyl die sulfongruppenhaltigen Polythioäther der Tabelle 1 erhalten.

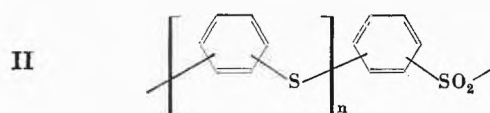


Tabelle 1. Sulfongruppenhaltige aromatische Polythioäther

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Schmp.	$T_G$	RSV <sup>x)</sup>
1a		$(C_{24}H_{16}O_2S_4)_n$	—	161°	0.41
2a		$(C_{18}H_{12}O_2S_3)_n$	223°	171°	0.52
3a		$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	362°	230°	0.36
4a		$(C_{18}H_{12}O_2S_3)_n$		143°	0.29
5a		$(C_{30}H_{20}O_4S_4)_n$	303°	204°	0.41
6a		$(C_{22}H_{14}O_2S_3)_n$		234°	0.48
7a		$(C_{34}H_{22}O_4S_4)_n$		270°	0.26

x) red. spez. Viscos. 0.2 dl/g in N-Methylpyrrolidon bei 20 °C

Die Polymeren 1a bis 5a stellen farblose Pulver dar, während die Naphthalinringe enthaltenden Polythioäther 6a und 7a gelb bis hellbraun verfärbt sind. Die thermischen Umwandlungspunkte wurden durch Differentialthermoanalyse und die Relation zum Molekulargewicht durch Viskosimetrie bestimmt.

### 3 Oxidation mit Essigsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Polymeren der Tabelle 1 sind nur in N-Methylpyrrolidon oder N-Methylcaprolactam löslich, die gegen Oxidationsmittel nicht beständig sind. Es bleibt somit keine andere Wahl, als die Oxidation in dispergierter fester Phase durchzuführen.

Bisher<sup>5, 8</sup> wurden Oxidationen dieser Art bevorzugt mit 30prozentigem Wasserstoffperoxid und 50prozentiger Essigsäure bei 100° durchgeführt. Nach dieser Methode konnten wir die Polymeren 1a, 2a und 4a glatt in die volloxydierten Polyphenylensulfone 1b, 2b und 4b (Tabelle 2) umwandeln. Aus den Polymeren 1a und 2a entsteht auf diese Weise das gleiche Endprodukt, das Poly-1,4-phenylensulfon. Die Identität der Polymeren 1b und 2b wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Differentialthermoanalyse erhärtet.


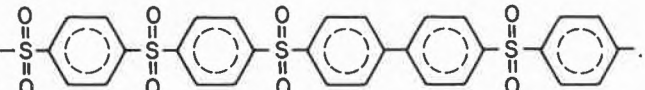

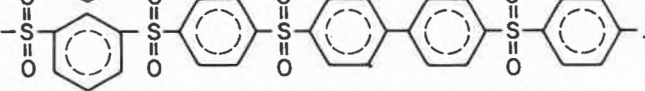

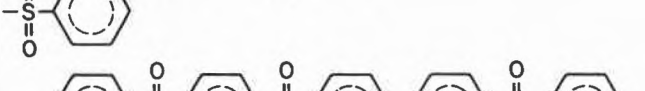
Die Polymeren 3a und 5a bis 7a ließen sich mit verd. Essigsäure und 30prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch bei stark verlängerter Reaktionszeit (bis 24 Std.) nicht vollständig oxidieren. Es wurden deshalb verschärfte Oxidationsbedingungen angewandt, die darin bestanden, daß das Ausgangspolymere in Eisessig suspendiert und unter Rückflußkochen (118°C) durch Zutropfen von 55prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidiert wurde. Nach diesem Verfahren wurden die Polyarylensulfone 3b und 5b bis 7b (Tabelle 2) erhalten.

### 4 Eigenschaften von Polyarylensulfonen

Sämtliche Polymere der Tabelle 2 wurden elementaranalytisch, differentialthermoanalytisch und viskosimetrisch untersucht. Dabei wurde generell gefunden, daß alle thermischen Umwandlungspunkte der voll-oxidierten Polymeren gegenüber den Ausgangspolymeren nach höheren Temperaturbereichen verschoben wurden. Die größte Schmelzpunktserhöhung von nahezu 300° wurde beim Polymeren 2b beobachtet.

Die drei kristallinen Polythioäthersulfone 2a, 3a und 5a behielten auch nach der Oxidation ihren kristallinen Charakter, und die drei amorphen Produkte 4a, 6a und

Tabelle 2. Polyarylensulfone

Nr.	Strukturformel	Bruttoformel	Schmp.	T <sub>G</sub>	RSV <sup>x)</sup>
1b 2b		(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>n</sub>	520°	350°	unl.
3b		(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	> 520°		unl.
4b		(C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>		254°	3.52
5b		(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	332°		3.57
6b		(C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>		308°	3.50
7b		(C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>		310°	3.82

x) red. spez. Viscos. 0.2 dl/g in N-Methylpyrrolidon bei 20 °C

7a änderten ihre Morphologie durch die Oxidation ebenfalls nicht. Interessanterweise ging aber das amorphe Polymere 1a durch die Oxidation in ein kristallines Produkt über, das, wie erwartet, mit dem aus 2a erhaltenen Oxidationsprodukt identisch ist.

Tendenzmäßig ist bei den Polyarylsulfonen eine gegenüber den Ausgangspolythioäthersulfonen verringerte Löslichkeit festgestellt worden. Die Polymeren 1b bzw. 2b und 3b sind in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme unlöslich. Die Polymeren 4b bis 7b lösen sich langsamer als die Ausgangspolymeren und zum Teil nur unter Erwärmung. Hier kann allerdings eine Mitwirkung des stark erhöhten Molekulargewichts der oxidierten Produkte nicht ausgeschlossen werden.

Die Ursache für die bei den Produkten 4b bis 7b gefundene RSV-Steigerung von durchschnittlich 0,4 auf 3,5 durch die Oxidation kann vorläufig nicht ausreichend erklärt werden. Selbst wenn man annimmt, daß in den Ausgangspolymeren noch freie SH-Gruppen vorhanden sind, die durch Oxidation zu Disulfidbrücken eine Kettenverlängerung bewirken können, ist die RSV-Erhöhung im gefundenen Ausmaß doch überraschend. Besonders gründlich wurde das Poly-1,4-phenylensulfon (PPS, 1b bzw. 2b) untersucht, da von der hohen Konzentration stark elektronenziehender Gruppen besondere Polymereigenschaften erwartet werden konnten.

PPS zeigt im Röntgendiagramm (Abb.1) relativ scharfe Interferenzringe, wie sie für polykristalline, pulverförmige Polymere charakteristisch sind. Den vier Hauptinterferenzen entsprechen Netzebenenabstände von 5,57 Å, 5,20 Å, 4,36 Å und 3,50 Å. Weitergehende Schlüsse betreffend die Dimensionen der Einheitszelle können aus den Röntgendaten nicht gezogen werden.

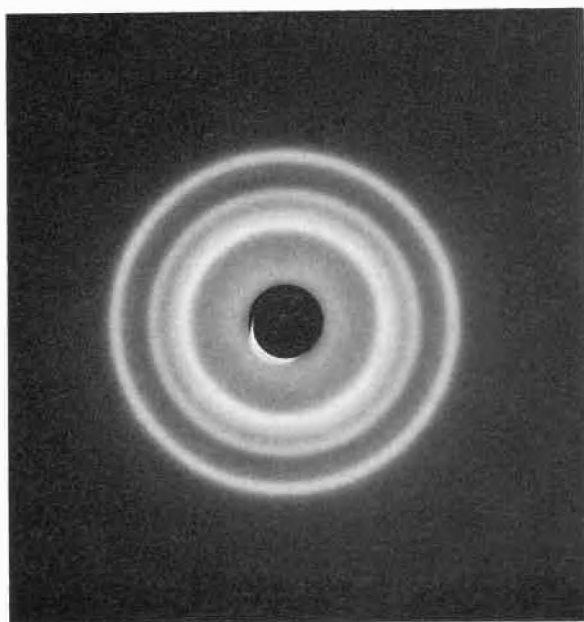


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von Poly-*p*-phenylensulfon

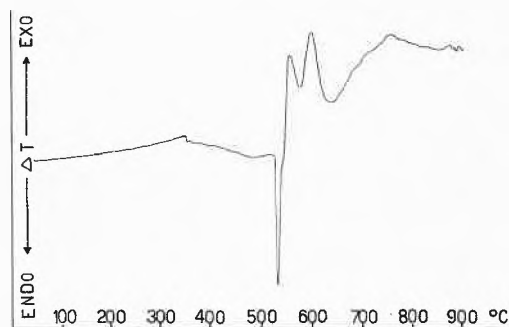


Abb. 2. DTA-Analyse von Poly-1,4-phenylensulfon. DuPont DTA-900, abgeschreckte Probe, 20°/min Aufheizgeschwindigkeit

Die DTA-Analyse (Abb.2) im DuPont-900-Gerät zeigt bei schneller Aufheizung einer abgeschreckten Probe ein scharfes Schmelztherm bei 520° und ein  $T_C$  bei 350°, woraus sich – in °Kelvin gemessen – ein  $T_C/T_M$ -Verhältnis von 0,79 ergibt. Die DTA-Kurve läßt ferner erkennen, daß beim Schmelzpunkt sofort die exotherme Zersetzung des Polymeren beginnt. Diese Überlagerung von Schmelzen und Zersetzung tritt bei der vollständigen Thermoanalyse mit dem Mettler-Thermoanalyser (Abb.3) deutlich zutage, wobei gleichzeitig mit der DTA-Kurve auch die thermogravimetrischen Kurven aufgezeichnet werden. Aus der Differentialthermogravimetrie von PPS ist ersichtlich, daß beim Schmelzpunkt das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit erreicht wird. Führt man die Thermoanalyse unter Stickstoff durch, so decken sich beide TGA-Kurven bis etwa 530°, ein Zeichen, daß die primäre Zersetzung rein thermisch und nicht durch oxidative Vorgänge ausgelöst wird.

Vergleicht man die thermische Stabilität von PPS mit derjenigen von bekannten Hochtemperatur-Kunststoffen und -Fasern in einem stufenweise isotherm durch-

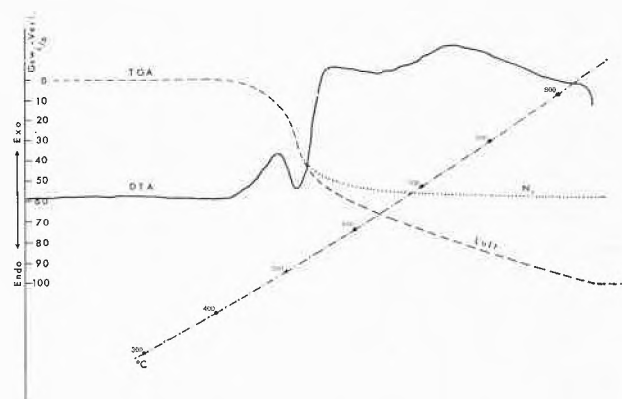


Abb. 3. Thermoanalyse von Poly-*p*-phenylensulfon. Gerät: Mettler Thermoanalyser TA2. Atmosphäre: Luft bzw.  $N_2$ . Strömungsgeschwindigkeit: 5 Liter/h. Aufheizgeschwindigkeit: 6°/min. Referenzmaterial: Aluminiumoxyd

geführten Test, so erhält man die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte, aus denen hervorgeht, daß PPS mit zu den thermostabilsten organischen Polymeren gerechnet werden kann.

Tabelle 3. Isotherme Thermogravimetrie von thermostabilen Polymeren

Polymer	Gewichtsverlust in % kumulativ nach je 2-stündiger Erhitzung unter Luftzutritt bei					
	200°	250°	300°	350°	400°	450°
Polytetrafluoräthylen (Teflon)	0	0	0	0	0	0
Polyimid-Folie (Kapton) original	5.2	5.2	5.2	5.2	5.8	17.9
korr.	0	0	0	0	0.6	12.7
Poly-1,4-phenylensulfon	0	0	0	0.4	2.8	21.0
Polyisopropylidensulfon phenyläther (Udel)	0.3	0.3	0.5	0.8	3.3	45
Poly-m-phenylen isophthalamid (Nomex)	0	0	1.2	2.5	13.7	64.8
Poly-p-xylylen (Parylene)	0	0	0	0	8.4	82

Trotz intensiver Bemühungen konnte für PPS kein Lösungsmittel gefunden werden. Typische Lösungsmittel für Polyaromaten, wie Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Arochlor usw., lösen das Polymere auch nicht bei Siedehitze. Konzentrierte anorganische Säuren und Halogene zeigen mit und ohne Katalysatoren keine erkennbare Wirkung auf PPS. Lediglich konz. Salpetersäure verfärbt das Polymere in der Wärme zitronengelb, ohne daß jedoch analytisch eine Stickstoffaufnahme nachzuweisen wäre. Diese bemerkenswerte Passivierung der Ringwasserstoffatome ist zweifellos der von zwei Seiten vorhandenen Elektronenanziehung der Sulfongruppen zuzuschreiben.

## 5 Oxidation mit Schwefelsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die völlige Passivität von PPS gegenüber konzentrierter Schwefelsäure veranlaßte uns, auch die Oxidation von Polythioäthersulfonen in diesem Medium mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu studieren. Die Ausgangspolymeren (1a bis 7a) sind genau wie bei Essigsäure auch in konz. Schwefelsäure unlöslich, so daß wiederum nur eine Oxidation in heterogener Phase in Frage kam.

Suspendiert man das Polythioäthersulfon 1a in konz. Schwefelsäure und tropft bei Raumtemperatur unter Rühren 55prozentiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, so beobachtet man folgendes: Sofort mit Beginn des Zutropfens von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> färbt sich das Polymere blaugrün. Bei weiterer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe vertieft sich die Färbung zunächst und hellt sich dann schlagartig auf, wobei das Polymere klar in Lösung geht. Tropft man weiter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, so fällt bald ein Polymer in farblosen Flocken aus, das sich nach der

Analyse und dem IR-Spektrum als reines PPS, also mit dem Polymeren 1b identisch, erweist. Die Ausbeuten von 98 bis 99 % und die Analysen schließen aus, daß bei der Oxidation eine Sulfonierung stattgefunden hat. Eine Sulfonierung tritt jedoch in mehr oder weniger großem Umfang ein, wenn die Polymeren 3a bis 7a in Schwefelsäure oxidiert werden. Wie zu erwarten war, wurden die 1,3-verknüpften Polythioäther besonders leicht sulfoniert, so daß eine quantitative polymeranaloge Umsetzung der Polymeren 4a und 5a zu den entsprechenden Polyphenylensulfonsulfonsäuren durchaus möglich erscheint. Diese Polysulfonsäuren sind in wäßrigem Alkali löslich und werden durch Säuren wieder ausgefällt.

Wie kommt es nun bei der Oxidation von 1a zu einer in Schwefelsäure löslichen Zwischenstufe? Diese Frage ist nicht nur theoretisch interessant, sondern auch von großer praktischer Bedeutung, weil hier ein Weg zur formgebenden Verarbeitung eines unschmelzbaren Kunststoffes zu sehen ist, der durch Nachoxidation unlöslich gemacht werden kann.

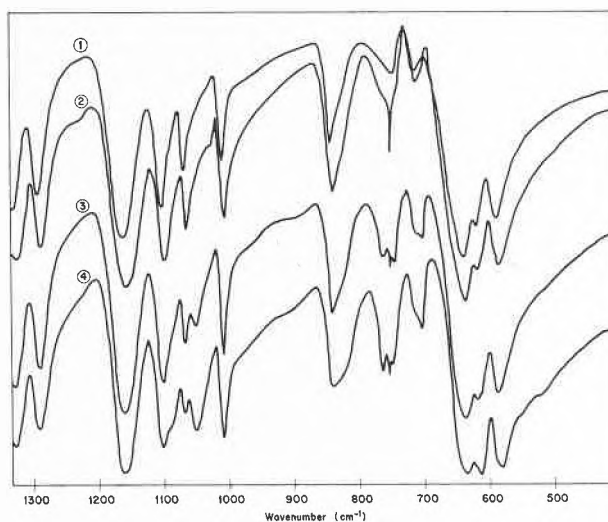


Abb. 4. Infrarot-Teilspektren

- 1 Poly-1,4-phenylensulfon (aus 2a voll oxidiert)
- 2 Ryton voll oxidiert
- 3 1a teiloxidiert, löslich
- 4 2a teiloxidiert, löslich

Bricht man die Oxidation in dem Moment ab, wo das Polymere in Lösung gegangen ist, so kann man das teiloxidierte Polymere durch Ausfällen in Wasser gewinnen. Im IR-Spektrum (Abb. 4, Kurve 3) zeigt das Produkt neben starken Sulfonbanden auch die Sulfidbande bei 1045 cm<sup>-1</sup>, aber keine Thioätherbanden. Der Sauerstoffgehalt aus der Elementaranalyse ergibt einen unerwartet hohen Oxidationsgrad des teiloxidierten Produktes. Setzt man den Sauerstoffgehalt des PPS = 100 %, so ist er beim teiloxidierten löslichen

Produkt 86 %, beim Ausgangsmaterial 1a jedoch nur 29,3 %. Aus der Elementaranalyse errechnet sich eine Bruttoformel  $C_{18}H_{12}O_5S_3$  für die polymere Grundeinheit, d.h. auf 2 Sulfongruppen wird 1 Sulfoxidgruppe eingebaut.

Ein solches Verhältnis läßt sich aber aus der polymeren Grundeinheit von 1a nicht ableiten, so daß der Einbau der Sulfoxidgruppen statistisch erfolgt sein muß.

Zur gleichen Schlußfolgerung gelangt man bei der Oxidation des Polythioäthersulfons 2a. Hier wäre an sich eine polymere Grundeinheit mit dem Sulfon/Sulfoxidverhältnis von 2:1 denkbar, doch im praktischen Oxidationsversuch geht 2a bereits bei einem niedrigeren Oxidationsgrad, entsprechend einem Sulfon/Sulfoxidverhältnis von etwa 1:1 in Lösung. Das lösliche teiloxidierte Polymere weist also gegenüber dem teiloxidierten 1a wesentlich mehr Sulfoxidgruppen auf, was auch aus dem IR-Spektrum (Abb. 4, Kurve 4) hervorgeht.

Nach ihrer Ausfällung und Trocknung können die teiloxidierten Polysulfoxidsulfone wieder in Schwefelsäure gelöst werden. Die Bestimmung der red. spez. Viskosität ergibt praktisch keine Veränderung gegenüber den Ausgangspolymeren, wobei einschränkend allerdings erwähnt werden muß, daß für die Messungen zwei verschiedene Lösungsmittel verwendet werden mußten, N-Methylpyrrolidon beim Ausgangspolymeren und Schwefelsäure beim teiloxidierten Produkt.

Von praktischer Bedeutung ist nun die Möglichkeit, daß konzentrierte schwefelsaure Lösungen der teiloxidierten Polythioäthersulfone zu Fasern, Filmen und Überzügen verformt und in einem Koagulationsbad verfestigt werden können. Mit der Koagulation kann eine Weiteroxidation zum PPS verbunden werden, das dann in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man kann ferner die Polythioäthersulfone 1a oder 2a thermoplastisch verformen und durch Tauchbehandlung oberflächlich in PPS umwandeln und dadurch für alle Lösungsmittel unangreifbar machen. Behandelt man eine gepreßte Folie aus 1a oder 2a einseitig mit einem Oxidationsbad aus Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid, so kann man die unbehandelte Seite mit N-Methylpyrrolidon ablösen, und es verbleibt eine extrem dünne Folie aus PPS. Eine technische Realisierung der einen oder anderen dieser Möglichkeiten dürfte allerdings an den hohen Kosten für die Ausgangspolymeren und für hochprozentiges Wasserstoffperoxid scheitern.

## 6 Oxidation von Poly-1,4-phenylensulfid

Um auf billigeren Wegen zu löslichen und verformbaren Polysulfoxidsulfonen zu kommen, wurde das Oxidationsverhalten von Poly-1,4-phenylensulfid, das ein großtechnisches Handelsprodukt\* ist, im System

Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid untersucht. In diesem Falle würden bei unvollständiger Oxidation nicht nur die Sulfoxidgruppen, sondern auch die Sulfongruppen statistisch entlang der Polymerkette verteilt.

Poly-1,4-phenylensulfid ist ein dunkelbraunes Pulver, so daß Farbänderungen und ein Inlöslichwerden des Polymeren nur an gezogenen Proben unter dem Mikroskop beobachtet werden können.

Oxidiert man die schwefelsaure Suspension dieses Polymeren mit 30prozentigem Wasserstoffperoxid, so tritt intermediär keine grüne Farbe auf, auch keine Auflösung des Polymeren. Man erhält ein cremefarbenes Pulver, das sich analytisch als voll oxidiertes PPS erweist (Abb. 4, Kurve 2).

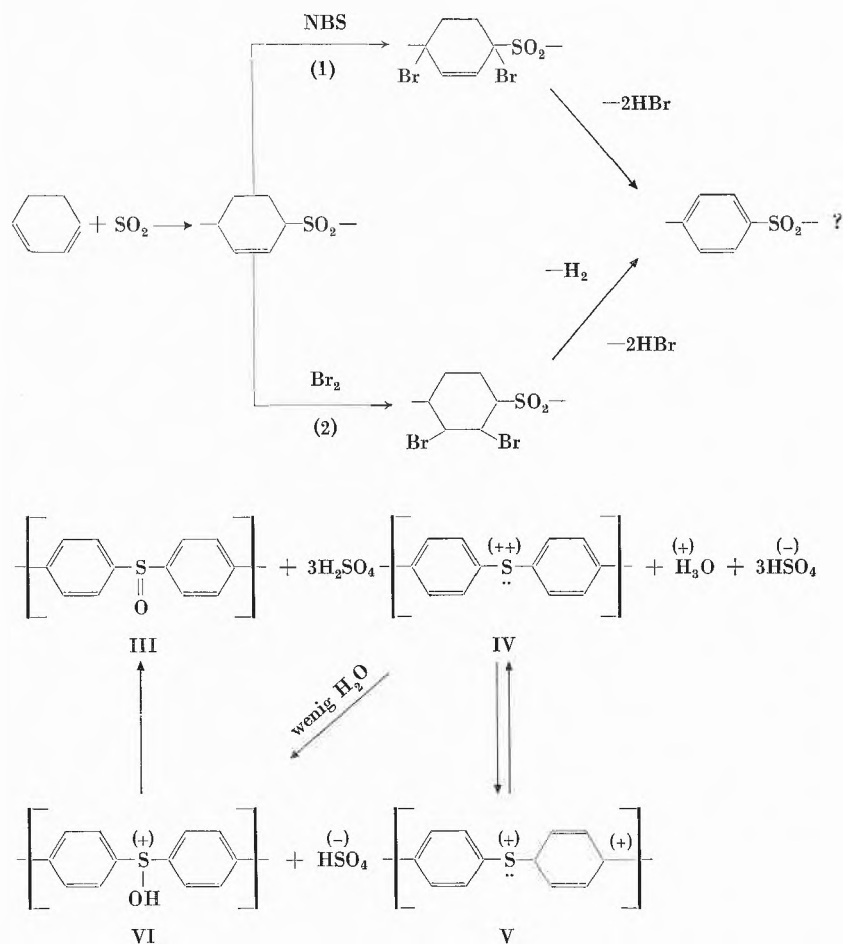
Oxidiert man mit 55prozentigem Wasserstoffperoxid und beobachtet den Fortgang der Oxidation mikroskopisch, dann sieht man vor Beginn der Oxidation die braunen Körner des Ausgangspolymeren. Mit Zugabe des Peroxides färben sich die Körner zunächst mit braungrüner Mischfarbe, dann schwarzgrün und gehen allmählich farblos in Lösung. Bevor jedoch die letzten Körner in Lösung gegangen sind, fällt aus der Schwefelsäure ein grobes, farbloses Pulver aus, das sich nach der Filtration und Analyse als voll oxidiertes PPS erweist. Ein sauberes Abfangen einer klar löslichen Zwischenstufe ist uns hier noch nicht gelungen. Es ist nicht auszuschließen, daß solche Bedingungen nicht doch noch zu finden sind, es wäre aber nur eine halbe Lösung des Problems, weil das zur Zeit erhältliche Poly-1,4-phenylensulfid ein viel zu niedriges Molekulargewicht hat, um Fasern oder Folien mit guten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

## 7 Diskussion

Wie sind nun die verschiedenen Phänomene bei der Oxidation von Polythioäthern in Schwefelsäure zu erklären? Man kann zur Beantwortung dieser Frage Untersuchungen von Szmant und Brost<sup>10</sup> über das System Diphenylsulfoxid/Schwefelsäure heranziehen. Diese Autoren fanden, daß Diphenylsulfoxid in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von wenig Wasser verschwindet die Farbe, ohne daß die Löslichkeit beeinflusst würde, und auf Zusatz von viel Wasser fällt das Diphenylsulfoxid ohne chemische Veränderung wieder aus. Sie postulieren anhand von Messungen der Gefrierpunktniedrigung, daß hier zwei Ionen eine Rolle spielen: ein Sulfidoniumion und ein Sulfoxoniumion.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die vorstehend beschriebenen Oxidationsprozesse von Polythioäthern in konz. Schwefelsäure, dann kann man folgende Reaktionsabläufe annehmen: Das zu Anfang der Oxidation gebildete sulfoxidgruppenhaltige Polymere (III) bildet unter nahezu wasserfreien Bedingungen zunächst ein an jedem Oxidationszentrum zweiwertig positives Poly-

\* Ryton® P4 der Phillips Petr.Co.



sulfidonium (IV), das mit einer grünen, aber unlöslichen chinoiden Resonanzstruktur (V) im Gleichgewicht steht. Zusatz von wenig Wasser erschwert die Abtrennung des Sauerstoffs, es bildet sich aber nicht gleich das Sulfoxid zurück, sondern intermediär entsteht das einfach positive Polysulfoxonium (VI), das keine Resonanzstruktur bilden kann und daher farblos, aber noch löslich ist. Erst durch viel Wasserzugabe wird auch dieses Ion zurückgedrängt, und es fällt polymeres Sulfoxid aus.

Oxidiert man das Polythioäthersulfon von Anfang an in Gegenwart von viel Wasser, dann bildet sich weder das gefärbte Polysulfidonium noch das lösliche Polysulfoxonium, sondern die Oxidation geht unter Beibehaltung der festen Phase direkt vom Sulfoxid zum Sulfon. Hiernach kommt der Wasserbilanz bei der Oxidation der Polythioäther eine mindestens ebenso wichtige Bedeutung zu wie der Sauerstoffbilanz, und es ist durchaus möglich, daß ein Mißverhältnis dieser beiden Bilanzen bei der Oxidation des Polyphenylensulfids das Abfangen einer löslichen Zwischenoxidationsstufe bislang verhindert hat.

## 8 Experimentelles

### 8.1 Aromatische Dimercaptoverbindungen

Für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten aromatischen Dimercaptane finden sich in der Literatur verschiedene Vorschriften. Die Nacharbeitung lieferte die günstigsten Resultate auf folgenden Wegen:

- 1,3-Dimercaptobenzol<sup>11</sup> durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zink und Schwefelsäure, Fp. 27°, Ausbeute 65%.
- 1,4-Dimercaptobenzol<sup>12</sup> durch Spaltung des Diäthyläthers mit Natrium in fl. Ammoniak, Fp. 97-98°, Ausbeute 80% (bezogen auf *p*-Dibrombenzol).
- 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid durch Reduktion der Disulfonsäure mit rotem Phosphor und Jod als Katalysator in Tetrachloräthan, angelehnt an die von Wagner<sup>13</sup> beschriebene Methode.
- 1,5-Dimercaptanaphthalin<sup>14</sup> durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zink und Schwefelsäure, Fp. 121°, Ausbeute 85%.

### 8.2 Polykondensation zu Polythioäthersulfonen

#### Poly-all-1,4-tetraphenylsulfid-S-dioxid

(1a in Tabelle 1)

In einem 250-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Wasserabscheider (Dean-Stark), werden 25 g (0,1 Mol) 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid, 28,7 g (0,1 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und 14 g (0,13 Mol) wasserfreie Soda eingewogen und mit 120 ml N-Methylcaprolactam versetzt.

Das Gemisch wird unter Rühren und Stickstoffspülung auf 230° erhitzt, wobei im Laufe von 60 bis 80 min 2 bis 3 ml Wasser abdestilliert wird. Gleichzeitig nimmt die Viskosität der Lösung stark zu. Nach 2 Stunden wird die zähe, kaum noch rührbare Mischung mit 100 ml N-Methylcaprolactam verdünnt und noch warm in einem Waring-Blender in 2 Liter Wasser ausgefällt. Das farblose Pulver wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis die Cl<sup>-</sup>-Reaktion negativ ausfällt und dann bei 130°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 45 g (97% der Theorie). In analoger Weise wurden die Polythioäthersulfone der Tabelle 1 dargestellt.

#### Analysen

Nr.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	C ber. gef.	H ber. gef.	S ber. gef.
1 a	(C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	464,64	62,07 61,95	3,47 3,44	27,46 27,91
2 a	(C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	356,48	60,68 60,76	3,40 3,37	26,94 27,30
3 a	(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	572,75	62,94 62,64	3,52 3,88	22,36 22,29
4 a	(C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	356,48	60,68 60,60	3,40 3,47	26,94 26,80
5 a	(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	572,75	62,94 62,88	3,52 3,54	22,36 22,28
6 a	(C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	406,54	65,03 64,98	3,47 3,47	23,63 23,90
7 a	(C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	622,80	65,59 65,54	3,56 3,73	20,56 20,97

### 8.3 Oxidation zu Polyarylsulfonen mit Essigsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Poly-1,4-phenylensulfon (1b in Tabelle 2)

Aus je 30 ml Eisessig, Wasser und 30prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde ein Oxidationsmischung bereitet und hierin 2 g des Polythioäthersulfons 1a suspendiert, das zuvor ein Sieb Nr.30 (DIN 1171) passiert hatte. Unter Rühren wurde 6 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt und abkühlen gelassen. Der Kolbeninhalt wurde in einer Zentrifuge sedimentiert und durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser säurefrei gewaschen. Zum Schluß wurde das farblose Pulver bei 150° im Vakuum getrocknet.

#### Analysen

Nr.	Bruttoformel	Mol.-Gew.	C ber. gef.	H ber. gef.	S ber. gef.
1b	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>n</sub>	140,08	51,44 51,57	2,88 2,64	22,84 22,66
2b	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>n</sub>	140,08	51,44 51,47	2,88 3,09	22,84 22,42
3b	(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	636,46	56,61 55,99	3,17 2,99	20,11 20,32
4b	(C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	420,28	51,44 50,86	2,88 2,00	22,84 22,32
5b	(C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	636,46	56,61 57,14	3,17 3,79	20,11 19,85
6b	(C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	470,33	56,18 56,93	3,60 4,15	20,41 19,95
7b	(C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	686,52	59,70 58,82	3,26 3,00	18,67 18,04

In gleicher Weise wurden 2a und 4a oxidiert.

#### Poly-1,5-naphthyl-1,4,1,4-diphenylensulfon (6b in Tabelle 2)

In 100 ml Eisessig wurden 2 g Polythioäthersulfon 6a suspendiert und zum Rückflußkochen erhitzt. Aus einem Tropftrichter wurden 20 ml 55prozentige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/10 min zugetropft und im Anschluß davon noch 6 Stunden weitergekocht. Die erhaltene Polymersuspension wurde wie oben behandelt und säurefrei gewaschen.

In gleicher Weise wurden 3a, 5a und 7a oxidiert.

### 8.4 Oxidationen mit Schwefelsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Lösliche Polyphenylensulfoxidsulfone

2 g des Polythioäthersulfons 1a werden in 50 ml konz. Schwefelsäure suspendiert und unter lebhaftem Rühren tropfenweise in Abständen von 10 bis 15 min mit 55prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Die Polymersuspension färbt sich erst tief blaugrün, hellt sich dann auf und geht schließlich unter starker Viskositätserhöhung klar in Lösung. Man gießt diese Lösung in 500 ml Eiswasser, filtriert ab, wäscht säurefrei und trocknet im Vakuum bei 120°.

Die red. spez. Viskosität (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 g/100 ml, 20°C) betrug 0,41. Im IR-Spektrum zeigt das Polymere Sulfon- und Sulfoxidgruppen, aber keine Thioäthergruppen.

#### Analyse

gef. C = 53,66%, H = 3,66%, S = 23,02%, O (Diff.) = 19,66%. Hieraus errechnet sich eine Bruttoformel (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (Mol.-Gew. n 404,48) ber. C = 53,46%, H = 2,99%, S = 23,89%, O = 19,80%. Es handelt sich um ein Polyphenylensulfoxidsulfon mit statistisch verteilten Sulfon- und Sulfoxidgruppen im Verhältnis 2:1.

In gleicher Weise wurde 2a bis zur schwefelsäurelöslichen Zwischenstufe oxidiert. Die Analyse deutet auf ein Polyphenylensulfoxidsulfon mit statistisch verteilten Sulfon- und Sulfoxidgruppen im Verhältnis 1:1.

#### Oxidation von Poly-1,4-phenylensulfid

In einem 250-ml-4-Halskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Chlorkalziumrohr und Tropftrichter, werden 3,24 g Poly-1,4-phenylensulfid in 70 ml 100prozentiger Schwefelsäure suspendiert und tropfenweise mit 55prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Durch Eiskühlung wird die Temperatur auf 30 bis 35° gehalten. Der Verlauf der Oxidation wird an entnommenen Tropfen der Suspension unter dem Mikroskop beobachtet.

Die anfangs braunen Körner des Polysulfids färben sich schwarzgrün, dann hellt sich die Farbe auf, und ein großer Teil des Polymeren geht unter Viscositätserhöhung in Lösung. Bevor jedoch alles in Lösung gegangen ist, beginnt die Ausfällung eines farblosen Polymeren. Wiederholte Versuche, eine klar lösliche Zwischenstufe der Oxidation abzufangen, verliefen erfolglos.

Nach der Zugabe von 6 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde die Polymersuspension in 500 ml Eiswasser gegossen, abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet. Das Produkt erwies sich nach Analyse und IR-Spektrum als voll oxidiertes Poly-1,4-phenylensulfon.

#### Analyse

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>, Mol.-Gew. n 140,08  
ber. C = 51,44%, H = 2,88%, S = 22,84%  
gef. C = 50,97%, H = 3,34%, S = 22,49%

Die Verfasser danken der Geschäftsleitung der Emser Werke AG für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit sowie den Herren Professor Pino, Dr. Bonsignori, Dr. Edelmann und Dr. Kretzer für ihre wertvolle Unterstützung bei Strukturaufklärungen und der Lösung analytischer Probleme.



## Literatur

- 1 M. E. A. Cudby et al., *Polymer* 6 (1965) 589.
- 2 R. N. Johnson et al., *J. Polymer. Sci. A1* 5 (1967) 2375.
- 3 H. A. Vogel und W. D. Womer, *J. Paint Techn.* 40 (1968) 1517.
- 4 USP 3 432 468, *Inventa* (1967), Erfinder: R. Gabler.
- 5 A. L. Baron und D. R. Blank, *Makromol. Chem.* 140 (1970) 83.
- 6 W. F. Hale et al., *Amer. Soc. Div. Pol. Chem. Prepr.* 7 (1966) 508.
- 7 T. Yamaguchi und K. Nagai, *Kobunshi Kagaku* 28 (1971) 129.
- 8 H. A. Smith und C. E. Handlovits, *Techn. Doc. Rep. No. ASD-TDR-62-322*, Part II, 1962, S. 50.
- 9 D. Off. 1 620 923, I. C. I. (1966), Erfinder: D. A. Barr und J. B. Rose.
- 10 H. H. Szmant und G. A. Brost, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4175.
- 11 C. M. Hull et al., *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 513.
- 12 R. Adams und A. Ferretti, *J. Amer. Soc.* 81 (1959) 4940.
- 13 A. W. Wagner, *Chem. Ber.* 99 (1966) 375.
- 14 C. S. Marvel und P. D. Caesar, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1097.



## Elektronenmikroskopie an Kunststoffen am Beispiel des Polyäthylens\*

Von G. Kanig\*\*

Viele Gebrauchseigenschaften von Kunststoffen hängen entscheidend von der Morphologie ab, so daß deren Aufklärung durch die Elektronenmikroskopie eine große Rolle spielt.

Da bei der direkten Abbildung von organischem Material unter dem Elektronenmikroskop meistens nur sehr kontrastarme Bilder entstehen, werden von Biologen und Medizinern schon lange selektiv wirkende Schwermetallreagenzien benutzt, um den Kontrast zu verstärken und Feinstrukturen sichtbar zu machen. Wegen der Monotonie des chemischen Aufbaus und der chemischen Inaktivität bereitet dies aber bei Kunststoffen große Schwierigkeiten.

Es wurde eine neue Kontrastiermethode für Polyolefine vorgestellt, die aussagekräftige Abbildungen von Ultradünnschnitten zuläßt und erstmalig die kristallinen Lamellen und die amorphen Deckschichten sichtbar macht. Es wird somit direkt das 2-Phasen-Modell des partiellkristallinen Polymeren bestätigt.

Es gelingt dies, indem man flüssige oder gasförmige Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur bis etwa 60°C auf die Probe einwirken läßt. Hierbei reagieren selektiv

nur die nichtkristallinen Schichten unter vorwiegender Bildung von Sulfonsäuregruppen. Nach dem Auswaschen lassen sich diese noch mit Uranylgruppen beladen. Die nichtkristallinen Zwischenschichten erlangen hierdurch eine höhere Dichte als die kristallinen Lamellen, so daß bei senkrechter Schnittführung zu den Lamellen die amorphen Schichten als dunkle und die kristallinen Schichten als helle Streifen auf der Dünnschnittaufnahme erscheinen.

An verschiedenen Proben wurde diese neue Kontrastiermethode demonstriert. So zeigten lineares und verzweigtes Polyäthylen charakteristische Unterschiede in der Morphologie.

Von verschieden stark verstreckten Polyäthylenproben konnte die deformierte und zerstörte Lamellenstruktur der Ausgangsprobe sichtbar gemacht werden. Nach der Temperung dieser Proben ergaben sich völlig andere Strukturen, die nur auf große Beweglichkeiten der Kettenmoleküle während der Temperung zurückzuführen sind.

Röntgen-Kleinwinkelstreuungsuntersuchungen an unkontrastierten Proben und Untersuchungen mit dem Laserstrahl an kontrastierten elektronenmikroskopischen Bildern zeigten gute Übereinstimmung mit den abgebildeten Strukturen.

\* Zusammenfassung des Vortrages

\*\* Prof. Dr. G. Kanig

BASF Aktiengesellschaft

D-6700 Ludwigshafen am Rhein

1 G. Kanig, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 251 (1973) 782.

2 G. Kanig, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, im Druck.

3 G. Kanig, *Kunststoffe*, im Druck.



F. Lohse



R. Schmid

## Aufbau vernetzter Polymerer mit Hilfe definierter Struktursegmente

Von F. Lohse\* und R. Schmid

### Summary

Polyaddition systems are particularly suitable for the synthesis of specifically structured network. Examples from the epoxy resin field confirm the influence of specific structural principles and characteristics on the morphology and the physical behaviour of the resulting cross-linked macromolecules.

The polyaddition reactions are discussed upon consideration of the relaxation behaviour of the cross-linked polymers. Furthermore, the importance of the cross-linking density is dealt with. The network structure is submitted to a critical examination by means of penetration measurements within the glass transition region and with the aid of electron microscopic investigations on surfaces of fractures; further the effects arising from globular structures are described. On tempering—little below the glass transition point—selected, strongly cross-linked, amorphous polymers, the formation of a short range orientation, based on the effect of dipoles in the network, can be proved. It is shown, that the incorporation of long-chained crystalline segments or the combination of different amorphous systems have great influence on the morphology and the physical behaviour of the materials.

### 1 Einleitung

Die Entwicklungsgeschichte der anorganischen Konstruktions- und Baumaterialien ist gekennzeichnet durch das unablässige Bestreben, wertvolle Einzelseigenschaften verschiedener anorganischer Ausgangsmaterialien in einem neuen Werkstoff zu vereinigen. Dieses Ziel versuchte man bekanntlich durch Mischen und anschließendes thermisches Behandeln ausgewählter Komponenten zu erreichen. Eine Vielzahl hochwertiger Legierungen, Gläser und Zemente ist das Resultat zum Teil jahrhundertelanger Anstrengungen.

Dem reinen physikalischen Mischen und Schmelzen anorganischer Werkstoffkomponenten steht auf dem Gebiet der organischen Chemie und Werkstoffe die Synthese von Makromolekülen gegenüber.

Copolymerisation und Polykondensation, besonders aber die Polyaddition stellen ausgezeichnete Verfahren für eine vielfältige Strukturkombinatorik zur Erzeugung organischer Werkstoffe mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dar.

Während die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften bei linearen Makromolekülen in weitgehend übersichtlichen Relationen erfaßt werden können, ergeben sich bei vernetzten Makromolekülen komplexere Fragestellungen.

Der Aufbau vernetzter Polymerer mittels Polyadditionsreaktionen umfaßt nicht nur die synthetische Verknüpfung vorkonzipierter Segmente zu einem Netzwerk, sondern gleichzeitig auch die Bildung neuer spezifischer Strukturelemente aufgrund der Additionsreaktion gegenseitig abgestimmter reaktiver Gruppen<sup>1, 2</sup>.

Bei Netzwerken müssen folgende Strukturmerkmale hervorgehoben werden (Abb. 1):

- a) Struktur der Vernetzungsstelle und deren nähere Umgebung
- b) Struktur der Segmente zwischen den Vernetzungsstellen
- c) Substituenten und Seitenketten im Netzwerk
- d) Netzwerkaufbau, Vernetzungsdichte

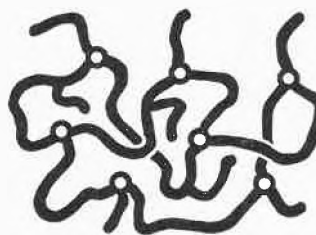


Abb. 1. Schematische Darstellung eines vernetzten Polymeren

\* Dr. F. Lohse  
CIBA-GEIGY AG  
R-1066.2.22  
4002 Basel

Um den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und den physikalischen Eigenschaften genauer erfassen

zu können, müssen auch die nachstehenden Phänomene, die den morphologischen Zustand bestimmen, in Betracht gezogen werden:

- a) Relaxationsverhalten
- b) Unterschiede im Netzwerkaufbau
- c) Ordnungszustände
- d) Phasenbildung

Im folgenden soll überblicksmäßig gezeigt werden, wie es durch Kombinatorik entsprechender Struktursegmente möglich ist, ein charakteristisches physikalisches und morphologisches Verhalten bei vernetzten Werkstoffen hervorzurufen.

Während sich das physikalische Verhalten von Polymeren durch die üblichen mechanischen und elektrischen Messungen ermitteln läßt, kann der morphologische Zustand weitgehend durch Schwingungsanalysen sowie calorimetrische und thermomechanische Untersuchungen charakterisiert werden, wie dies in Abb.2 dargestellt wird.

a) Relaxation

Ein amorphes Polymeres kann weitgehend frei von Nebenrelaxationen sein und nur eine Hauptrelaxation

(Glasumwandlungstemperatur  $T_g$ ) aufweisen, welche auch als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet wird. Spezielle kürzere aliphatische Struktursegmente zeigen unterhalb der Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  einen hohen Grad an Beweglichkeit. Diese kommt erst bei etwa  $-50^\circ$  zum Stillstand, was zu einem weiteren Dämpfungsmaximum ( $\beta$ -Relaxation) führt. Derartige Segmente sind für erhöhte Flexibilität und Schlagbiegefestigkeit auch bei Systemen mit sehr hoher Glasumwandlung verantwortlich.

b) Netzwerkaufbau

Eine Gitterstruktur kann stark oder schwach vernetzt sein, gleichmäßig oder ungleichmäßig, homogen oder heterogen mit Globularstrukturen. Mittels kalorimetrischer und thermomechanischer Messungen nach Feuchtlagerungen oder Tempern sowie mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen gelingt es, Einblick in diese Heterogenitäten der Netzwerke zu gewinnen. Während die Vernetzungsdichte die Glasumwandlung und chemische Beständigkeit beeinflusst, beeinträchtigen Inhomogenitäten besonders die Festigkeiten im gummielastischen Bereich.

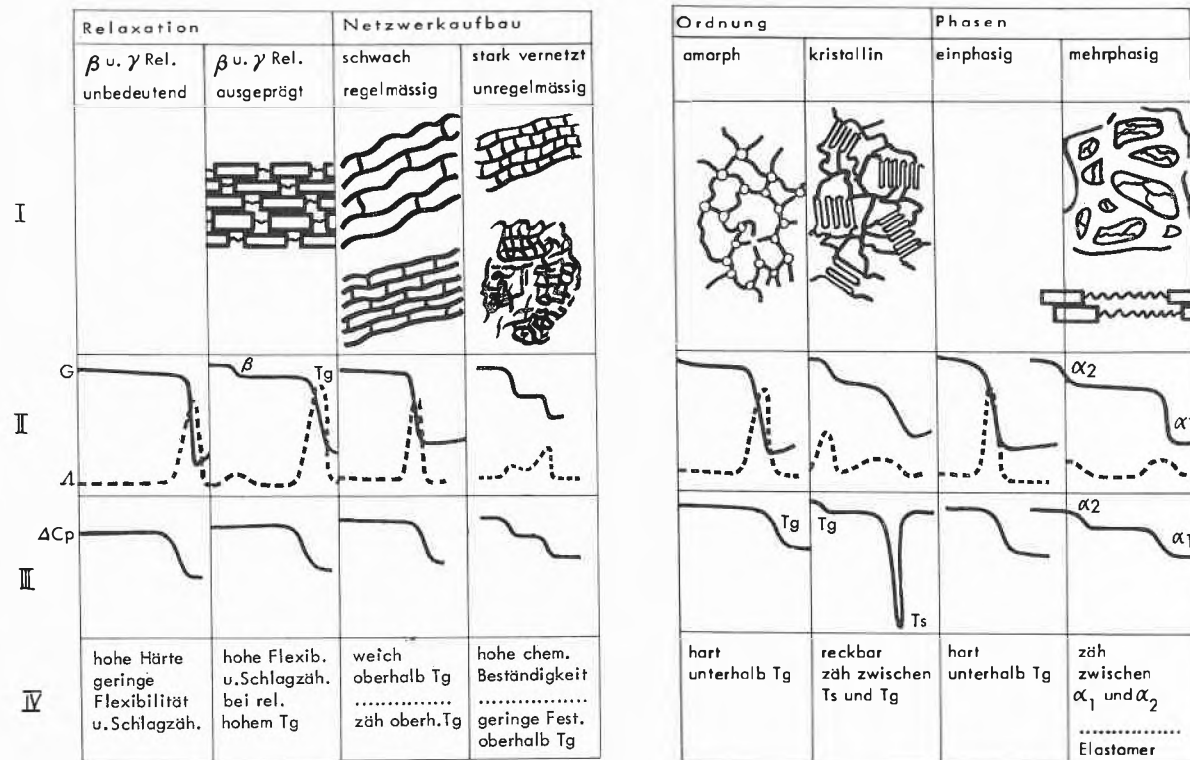


Abb. 2 Schematische Charakterisierung vernetzter Polymerer unterschiedlicher Morphologie

- I Netzwerkschema
- II Schubmodul (—) und Dämpfung (----) -Verlauf in Funktion der Temperatur
- III Calorimetrische Kurven (abfallender Kurvenverlauf entspricht endothermem Vorgang)
- IV Physikalische Charakterisierung

## c) Ordnungszustand

Stark vernetzte Epoxidharze sind in der Regel bei Raumtemperatur amorph, d.h. die Ketten befinden sich unterhalb der Glasumwandlungstemperatur im eingefrorenen Zustand einer statistischen Unordnung. Beim Tempern wenig unterhalb der Glasumwandlungstemperatur kann sich eine gewisse Nahordnung ausbilden, welche einen endothermen Peak im DSC\*-Diagramm im Bereich der Glasumwandlung zur Folge hat. Durch Einbau bestimmter langkettiger Struktursegmente kann es selbst bei vernetzten Polymeren zur Ausbildung kristalliner Bereiche kommen, die dann zu sogenannten Fernorientierungen, Kristallitbildungen, Anlaß geben. Derartige Körper sind reckbar und weisen hohe Dehnungswerte und Zähigkeit auf.

## d) Phasen

Ein amorphes Polymeres kann einphasig oder mehrphasig sein. Jede Phase umfaßt dabei mehrere gleichartige benachbarte Kettensegmente. So ist es möglich, daß sich z.B. längere unpolare aliphatische Kettensegmente bei Raumtemperatur neben amorphen harten Phasen in weitgehend freier Schwingung befinden. Beim Überwiegen der harten Phase kann es zu raumgitterartigen Umfassungen der flexiblen Segmente (flexible Phase) kommen. Hartsegmente können aber auch über Weichsegmente zu elastomerähnlichen Produkten verknüpft werden; in beiden Fällen werden zwei Glasumwandlungsintervalle festgestellt, wobei der Formkörper im dazwischen liegenden Temperaturbereich hohe Schlagfestigkeit aufweist.

## 2 Aufbau von Netzwerkstrukturen

Übersichtshalber seien die Aufbaureaktionen von Netzwerken auf der Basis von Epoxidharzen diesen Betrachtungen vorangestellt, da die Vernetzungsstellen und ihre nähere Umgebung für spezifische physikalische Eigenschaften von Bedeutung sind<sup>3</sup>.

Bei Glycidylverbindungen kommen nach wie vor vornehmlich die klassischen Vernetzungsmittel wie Amine oder Dicarbonsäureanhydride zum Einsatz. In neuerer Zeit gewinnt aber auch die Carbonsäurehärtung an Bedeutung. Die Additionsreaktion führt zu Umsetzungsprodukten, welche die in Abb.3 fragmentweise wiedergegebenen Atomanordnungen aufweisen.

Die aktiven Wasserstoffatome einer Aminogruppe reagieren mit Glycidylgruppen unter Bildung von Bis- $\beta$ -hydroxyäthyl-amin-Strukturen, wie dies im Strukturfragment I zum Ausdruck kommt. Dieses Fragment wird damit zu einem Charakteristikum der Netzwerk-

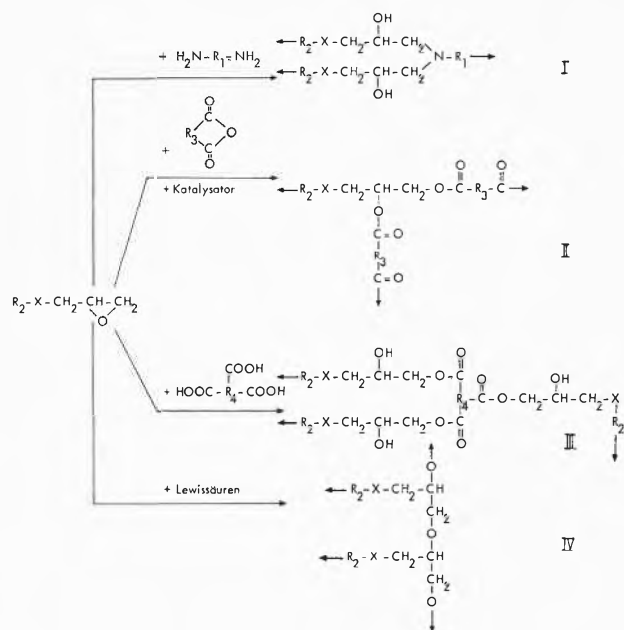


Abb.3. Vernetzungsstellenfragmente, gebildet bei der Reaktion von Glycidylverbindungen mit Aminen, Anhydriden, Polycarbonsäuren und Lewis-Säuren

struktur, wobei das Stickstoffatom die Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstelle darstellt.

Im Gegensatz hierzu greifen bei der Anhydridvernetzung an einer Glycidylgruppe, besonders bei basisch katalysierten Systemen, zwei Mole Dicarbonsäureanhydrid unter Bildung einer Äthylenglycol-diester-Struktur (Fragment II) an, wobei das mittlere C-Atom des ehemaligen Glycidylrestes zur Verzweigungsstelle wird.

Bei Verwendung von Polycarbonsäuren erfolgt der Kettenaufbau durch Ausbildung von  $\beta$ -Hydroxyäthylesterstrukturen (Fragment III). Die Verzweigungsstelle liegt hier im Rumpfstück der eingesetzten Polysäure.

Beim Einsatz von Lewis-Säuren als Katalysatoren wird eine direkte Polymerisation der Epoxidgruppen bewirkt (Fragment IV).

Cycloaliphatische Epoxidharze (Cyclohexenoxid-Derivate) können nur mit Dicarbonsäureanhydriden oder Polycarbonsäuren vernetzt werden, wobei die in Abb.4 dargestellten Vernetzungsstellenfragmente entstehen: Bei Netzwerken, welche aus Anhydriden aufgebaut sind, liegt die Vernetzungsstelle immer im cycloaliphatischen Ringsystem (Fragment V), wohingegen bei der Polycarbonsäurehärtung durch Auswahl des Rumpfstückes  $R_4$  (Abb.4, Fragment VI) beliebige Ziele verfolgt werden können.

Die Vernetzung eines epoxidierten Cycloolefins mit Hexahydrophthalsäureanhydrid führt wohl zur größten Ringanhäufung, die mit Epoxidharzen erzielt werden kann und die ausschließlich Estergruppen als Verknüpfungselemente besitzt. Derartige Körper sind sehr spröde, besitzen hohe Glasumwandlungstemperaturen (etwa  $200^\circ$ ), während  $\beta$ -Relaxations-Erscheinungen kaum

\* Differential Scanning Calorimetry.

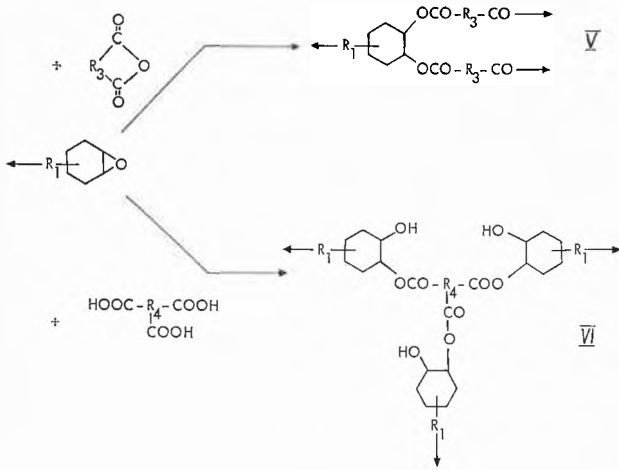


Abb. 4. Vernetzungsstellenfragmente, gebildet bei der Reaktion von cycloaliphatischen Epoxidverbindungen mit Anhydriden und Polycarbonsäuren

feststellbar sind; sie verfügen aber trotzdem noch über eine gewisse Ringbeweglichkeit, welche als  $\gamma$ -Relaxation bezeichnet werden kann.

### 3 Struktur und Relaxation

Wie aus den vorausgegangenen Ausführungen ersichtlich ist, unterscheiden sich die Amin- und Anhydridvernetzungen in der Struktur der Verknüpfungsstelle. Dieser Tatbestand spiegelt sich eindrücklich in den Schubmodul- und Dämpfungskurven eines vernetzten technischen Bisphenol-A-diglycidyläthers wider, welcher einerseits mit Phthalsäureanhydrid und andererseits mit einem aromatischen Amin vergleichbarer Struktur – dem *o*-Phenylendiamin – aufgebaut wurde (Abb. 5). Höhere Schubmodul-Werte im gummielastischen Zustand weisen auf höhere Vernetzungsdichten hin. Trotz dieser höheren Vernetzungsdichte des anhydridgehärteten Systems liegt aber die Glasumwandlungstemperatur auffallenderweise um etwa 15° tiefer als beim strukturell vergleichbaren amingehärteten Körper. Zudem besitzt das Aminsystem ein auffallendes Dämpfungsmaximum

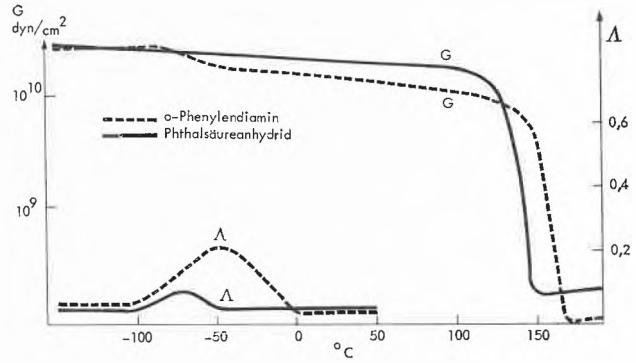


Abb. 5. Abhängigkeit des Schubmoduls  $G$  sowie des log. Dekrementes  $\Delta$  von der Temperatur beim technischen Bisphenol-A-diglycidyläther, vernetzt mit Phthalsäureanhydrid bzw. *o*-Phenylendiamin

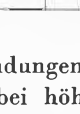
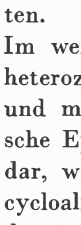
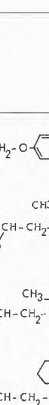
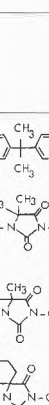
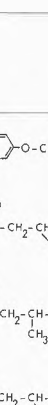
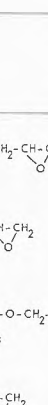

bei etwa -50°C, woraus geschlossen werden darf, daß dieses Maximum der  $\beta$ -Relaxation der  $\beta$ -Hydroxypropylaminstruktur zuzuordnen ist, welche das einzige bewegliche Struktursegment in den beiden verglichenen Netzwerken darstellt. Es gart sich gezeigt, daß  $\beta$ -Relaxationen immer dann auftreten, wenn mindestens wie hier drei hintereinander gelagerte aliphatische Kettenglieder im Netzwerk vorhanden sind. Sie bewirken trotz der erhöhten Glasumwandlungstemperatur erhöhte Flexibilität und Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur (Tabelle 1)<sup>3</sup>, eine für viele Anwendungszwecke vorteilhafte Eigenschaftskombination. Auch die beweglichen Strukturfragmente im Äthylendiamin-Derivat (Tabelle 1, 3. Beispiel) kommen stärker zur Auswirkung als im Bernstein säure-Netzwerk (Tabelle 1, 4. Beispiel), wie aus der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 200 und 300°K ( $\Delta\alpha_{300-200^\circ K}$ ) hervorgeht, und welche in direkter Relation zum Ausmaß der  $\beta$ -Relaxation steht<sup>3</sup>. Das anhydridvernetzte System zeigt damit wiederum geringere Flexibilität (reduzierte Durchbiegung DB und Schlagbiegefestigkeit SB), ein Effekt, der hier möglicherweise mit den Esterdipolen in Zusammenhang gebracht werden könnte. Aliphatische Vernetzungskomponente führen im Ver-

Strukturfragment	T <sub>G</sub> °C	BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	SB N/mm	$\Delta\alpha_{300-200^\circ K}$ $\frac{mm}{mm} \cdot 10^{-5}$
	161	150	10	21	1,55
	147	120	5	12	0,77
	110	130	15	72	2,0
	98	110	10	32	1,65

Tabelle 1. Einfluß der Struktur des Verknüpfungssegmentes auf die physikalischen Eigenschaften (Bisphenol-A-diglycidyläther/ Amin, Anhydrid)

- T<sub>G</sub> = Glasumwandlungstemperatur
- BF = Biegefestigkeit (VSM 77103)
- DB = Durchbiegung (VSM 77103)
- SB = Schlagbiegefestigkeit (VSM 77105)
- $\Delta\alpha_{300-200}$  = Änderung des Ausdehnungskoeffizienten zwischen 200 und 300°C

**Tabelle 2.** Einfluß heterozyklischer Strukturen auf die physikalischen Eigenschaften. Vernetzung heterozyklischer Epoxidharze mit Hexahydrophthalsäureanhydrid und 4,4'-Diamino-diphenylmethan

Epoxidharz						
	T <sub>G</sub> °C	BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	T <sub>G</sub> °C	BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm
	136	140	11	158	135	13
	130	170	11	(169)186	191	12
	103	145	12	117	161	15
	150	60	6	(182)195	186	8
	135	170	7	(182)190	217	10

gleich zu den aromatischen Verbindungen zu niedrigeren Glasumwandlungstemperaturen bei höheren  $\Delta\alpha$ -Werten.

Im weiteren kann man sich fragen, welchen Einfluß heterozyklische Strukturelemente auf das physikalische und morphologische Verhalten ausüben. Heterozyklische Epoxidverbindungen stellen eine Neuentwicklung dar, welche die bestehende Palette an aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Glycidylverbindungen wertvoll ergänzt.


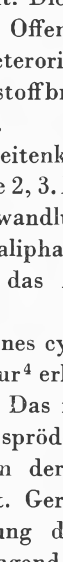
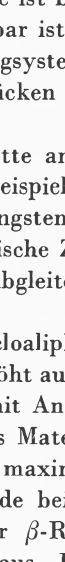
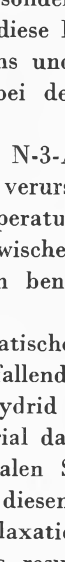
Auch bei diesen Ringsystemen läßt sich erkennen, daß bei der Aminhärtung generell höhere Glasumwandlungstemperaturen erzielt werden als bei der Anhydridvernetzung. Das Temperaturintervall ist stark variierend und scheint offensichtlich von der Ringanhäufung und Struktur (Spirostruktur, annellierte Systeme) der beiden Addenden sowie von der Polarität der Reaktionspartner abzuhängen (Tabelle 2).

Der Ersatz des Bisphenol-A-Rumpfstückes durch einen Hydantoinring<sup>4</sup> führt ferner zu einer deutlichen Erhöhung der Biegefestigkeit. Diese ist besonders bei der Aminhärtung ausgeprägt. Offenbar ist diese Erhöhung auf die Polarität des Heteroringensystems und auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei den Aminsystemen zurückzuführen.

Eine Verlängerung der Seitenkette am N-3-Atom des Hydantoinringes<sup>5</sup> (Tabelle 2, 3. Beispiel) verursacht eine Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur und der Biegefestigkeit, d.h. das aliphatische Zwischensegment erleichtert offensichtlich das Abgleiten benachbarter Ketten.

Der zusätzliche Einbau eines cycloaliphatischen Ringes in Form einer Spirostruktur<sup>4</sup> erhöht auffallend die Glasumwandlungstemperatur. Das mit Anhydrid vernetzte System stellt jedoch ein sprödes Material dar, so daß der Bruch vor Erreichen der maximalen Spannung (Yield-Spannung) eintritt. Gerade bei diesem System wirkt sich die Einführung der  $\beta$ -Relaxation durch Aminvernetzung hervorragend aus. Es resultiert ein Werkstoff von hoher Festigkeit, da nun die maximale, für das Abgleiten benachbarter Kettensegmente notwendige Spannung vor dem Bruch erreicht werden kann. Beim Vergleich dieser Resultate mit dem in Tabelle 2 zuletzt genannten annellierten Ringsystem<sup>6</sup> sind auffallende Unterschiede zu verzeichnen. Die Formkörper weisen etwas niedrigere Glasumwandlungstemperaturen, jedoch höchste Biegefestigkeiten auf. Die Stereochemie erweist sich hier als bedeutungsvoll.

Heterozyklische Strukturelemente können nicht nur durch die Epoxidharzkomponente, sondern auch über das Härtermolekül ins Netzwerk eingebaut werden (Tabelle 3). Durch Reaktion von N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin mit N,N'-Bis-( $\gamma$ -aminopropyl)-5,5-dimethylhydantoin<sup>7</sup> (Beispiel 1) bzw. mit N,N'-Bis-( $\gamma$ -aminopropyl)-5,5-pentamethylenhydantoin<sup>7</sup> (Beispiel 2) sowie N,N'-Diglycidyl-5,5-pentamethylenhydantoin<sup>4</sup> (Beispiele 3 und 4) mit denselben zuvor genannten

Strukturfragment	T <sub>G</sub> °C	BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	T <sub>G</sub> n. 7d. 40- Dampf °C h. 25°	Wasserauf- nahme nach Lagerung 1. 10 % d. 25° %
	(81) 103	165	12	(13) 16	21
	110	167	10	37	8,0
	(127) 145	134	6	(70) 127	2,4
	(144) 154	145	7	(118) 127	0,78

**Tabelle 3.** Physikalische Eigenschaften heterozyklischer Epoxidharze, vernetzt mit heterozyklischen Aminen vergleichbarer Struktur. Zwei Valenzen des zentralen N-Atoms im Strukturfragment werden je durch einen in Klammer gesetzten Rest belegt

Aminen werden relativ regelmäßig aufgebaute Netzwerke, welche ausschließlich heterozyklische Ringe mit kürzeren aliphatischen Zwischengliedern enthalten, aufgebaut. Die hohe Polarität derartiger Polymerer bewirkt zwar eine hohe Biegefestigkeit, die Körper sind jedoch mindestens teilweise äußerst wasserempfindlich. So nimmt z. B. das Netzwerk, das nur Dimethylhydantoin-Strukturen enthält, bei Lagerung während 4 Tagen bei 23 °C in Wasser 21 Gew.-% Wasser auf. Dieses bewirkt einen Weichmachereffekt, so daß die Körper bei Raumtemperatur in den gummielastischen Zustand übergehen. Die mechanischen Festigkeiten fallen um ein Vielfaches ab, und nach längerer Lagerung wird das Netzwerk zerstört. Der Einbau spirozyklischer Cyclohexanringe (Beispiele 2 bis 4) erhöht die Glasumwandlungstemperatur und die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Harze. Bei größerem Anteil an spirozyklischen Strukturen sinkt jedoch die Biegefestigkeit infolge zunehmender Versprödung ab: die Körper brechen im Biegeversuch vor Erreichen der Yield-Spannung.

#### 4 Netzwerkaufbau

In Zusammenhang mit dem Netzwerkaufbau soll die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der mittleren Maschengröße dargestellt und auf das Vorhandensein von Inhomogenitäten im Netzwerk hingewiesen werden.

In Tabelle 4 werden Bisphenol-A-diglycidyläther verschiedener Kettenlängen ( $n = 2, n = 0,1$ ) mit Hexahydrophthalsäureanhydrid vernetzt. Die in der Kolonne Netzwerkaufbau beigefügten schematischen Netzwerkstrukturen sollen den Einfluß der Kettenlänge lediglich veranschaulichen. Aus den physikalischen Meßwerten geht eindeutig hervor, daß eine Erhöhung der Vernetzungsdichte (kleinere Maschengröße) eine deutliche Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur und eine nur schwache Erhöhung der Biegefestigkeit bewirkt, wäh-

rend die Flexibilität (Durchbiegung) abnimmt. Wie zu erwarten, ist im gummielastischen Bereich ein Anstieg des E-Moduls beim stärker vernetzten System zu verzeichnen.

Die Erzielung eines theoretisch gleichmäßigen Netzwerkaufbaues gelingt z. B. mit cycloaliphatischen Epoxidverbindungen, welche mit aliphatischen Tri- oder Tetra-carbonsäuren (Anlagerungsprodukte von 3 Mol Glutarsäureanhydrid an Glycerin bzw. 4 Mol Glutarsäureanhydrid an Pentaerythrit<sup>3,8</sup> vernetzt werden (Tabelle 5). Die beigefügten schematischen Darstellungen sollen die Bedeutung der Polycarbonsäurehärtung veranschaulichen und insbesondere den unterschiedlichen Effekt von Tri- und Tetracarbonsäuren als Vernetzer demonstrieren. Bei der Tricarbonsäurehärtung resultieren Maschen von durchschnittlich doppelter Größe als bei der Tetracarbonsäurevernetzung. Trotzdem beträgt das Verhältnis der gemessenen E-Moduli im gummielastischen Bereich 2:3; eine interessante Tatsache, die auch im vorausgegangenen Beispiel zum Ausdruck kam und die im Zusammenhang mit der Berechnung von Vernetzungsdichten von großer Bedeutung ist. Sie steht scheinbar im Widerspruch zur bekannten Gummielastizitätstheorie, ist jedoch aufgrund des chemisch strukturellen Aufbaues dieser Systeme leicht verständlich. Diese Problematik soll in einer späteren Arbeit abgehandelt werden.

Für die übrigen physikalischen Meßwerte gelten wiederum dieselben Feststellungen wie beim voraus genannten vernetzten Bisphenol-A-diglycidyläther.

Die angeführten schematischen Netzwerkdarstellungen verleiten zur Auffassung, daß ein vernetzter Körper ein einziges Molekül mit regelmäßigem Aufbau darstellt. Verschiedenste Beobachtungen zeigen, daß diese Annahme unzutreffend ist<sup>9</sup>.

Einen Einblick in diese Problematik kann die thermomechanische Analyse, z. B. die Penetrationsmethode, geben.

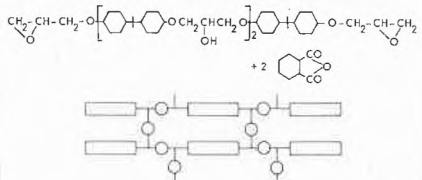
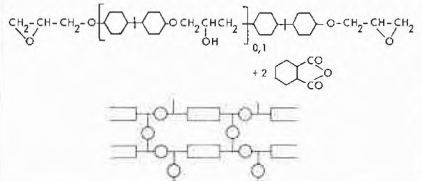
Netzwerkaufbau	T <sub>G</sub>	Messung bei Raumtemp.			Messung im gummielast. Bereich		
		BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	SB N/mm	E-Modul	ZF N/mm <sup>2</sup>	Bruchdehnung %
	119	130	12	29	8,7	1,2	17
	136	140	9	16	14,9	1,8	13

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Netzwerkmassengröße. Systeme: Bisphenol-A-Derivate / Hexahydrophthalsäureanhydrid

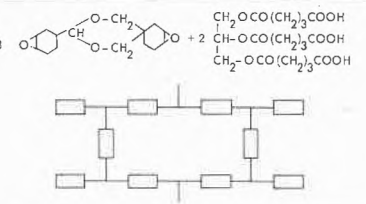
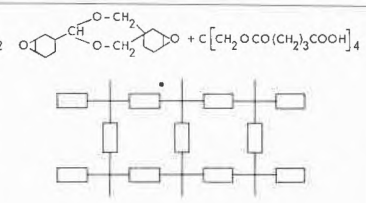
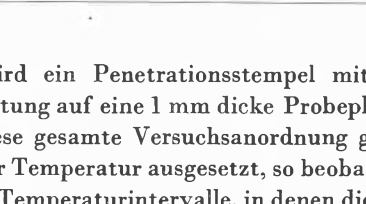
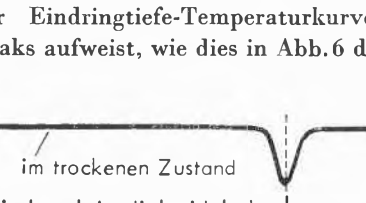
Netzwerkaufbau	T <sub>G</sub>	Messung b. Raumtemp.			Messung i. gummielast. Bereich		
		BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	SB N/mm	E-Modul	ZF N/mm <sup>2</sup>	Bruchdehnung %
$3$  $3$ 	70	130	15	32	3,9	0,8	21
$2$  $2$ 	84	140	13	28	6,3	1,5	29

Tabelle 5. Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Netzwerkmaschengröße. Systeme: Cycloaliphatisches Epoxidharz. Araldit® CY175/Polycarbonsäuren

Wird ein Penetrationsstempel mit vorgegebener Belastung auf eine 1 mm dicke Probeplatte aufgesetzt und diese gesamte Versuchsanordnung gleichmäßig steigender Temperatur ausgesetzt, so beobachtet man bestimmte Temperaturintervalle, in denen die zeitliche Ableitung der Eindringtiefe-Temperaturkurve charakteristische Peaks aufweist, wie dies in Abb.6 dargestellt wird.

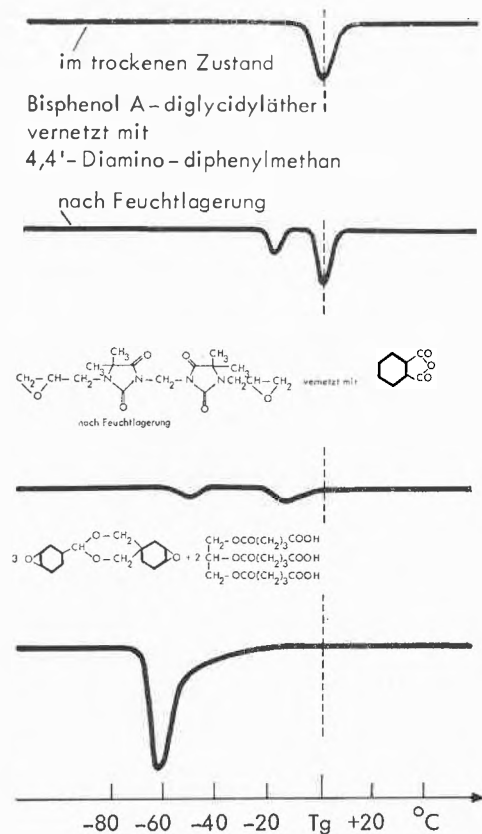


Abb.6. Einfluß von chemischer Struktur und Feuchtigkeit auf die Glasumwandlung. Thermomechanische Analyse: Penetration/Derivate. Feuchtlagerung: Lagerung der Testproben 30 d in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei 23°C

Epoxidharze zeigen direkt nach der Vernetzungsreaktion oder nach Trockenlagerung den auf der Abb.6 zuoberst angeführten Kurvenverlauf mit nur einem Maximum bei der Glasumwandlungstemperatur. Nach Lagerung in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre (30 d) tritt ein zweites Maximum bei einer Temperatur unterhalb der ursprünglichen Glasumwandlung auf, das beim Trocknen des Körpers und erneuter Messung fast vollständig verschwindet; der Vorgang ist wiederholbar, was auf ein physikalisches Phänomen schließen läßt. Diese Beobachtungen können wohl dahingehend ausgelegt werden, daß im Netzwerk Bereiche vorliegen, die bevorzugt Wasser oder Lösungsmittel, allgemein niedermolekulare Verbindungen, aufnehmen können, wohingegen andere Bereiche diese Fähigkeit nicht oder weit weniger besitzen und demzufolge die Glasumwandlungstemperaturen beibehalten. Dies darf wohl als Bestätigung für das Postulat angesehen werden, daß in Netzwerken Gebiete höherer Vernetzungsdichte mit solchen geringerer Vernetzungsdichte abwechseln.

Bei stark polaren Netzwerken, wie sie z. B. durch Vernetzung von N<sub>1</sub>,N<sub>3</sub>-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin mit Hexahydrophthalic anhydrid erhalten werden, wandern beide Maxima (3. Kurve) zu tieferen Glasumwandlungstemperaturen. Während im voraus angeführten Fall die Wassermoleküle nicht in die stark vernetzten aromatenreichen Netzwerkbereiche eindringen konnten, scheint dies hier selbst auch in Gebieten mit kleinen Maschenweiten aufgrund der hohen Polarität der Vernetzungssegmente zu gelingen.

Systeme mit relativ geringer Vernetzungsdichte verhalten sich entsprechend dem untern Kurvenverlauf auf Abb.6, d.h. ab einer bestimmten mittleren Segmentlänge von etwa 20 Kettengliedern leistet die Vernetzungsdichte keinen namhaften Widerstand mehr gegen das Eindringen von Wassermolekülen.

Diese Erscheinungen hängen einerseits von der Polarität und der Beweglichkeit der Netzwerksegmente wie von der Vernetzungsdichte ab, andererseits aber auch von



Polarität und Gestalt der eindringenden niedermolekularen Verbindungen.

Auf das Vorhandensein von Globularstrukturen haben E.H. Erath und M. Robinson<sup>10</sup> schon 1963 aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen hingewiesen, und sie stellen sich mit dieser Aussage in Gegensatz zu N.H. Carothers und P.J. Florys Postulat. Generell werden die Durchmesser dieser Globularstrukturen auf den Bruchflächen mit 800 bis 1000 Å angegeben. Es fällt jedoch auf, daß diese Werte je nach Reißgeschwindigkeit sehr stark variieren können (vgl. Abb. 7 und Abb. 8). Besonders bei langsam gebrochenen Proben erkennt man neben Partikeln der oben genannten Größe (500 bis 2000 Å) auch solche von 10 000 bis 30 000 Å, woraus erkennbar wird, daß noch viele Probleme offen

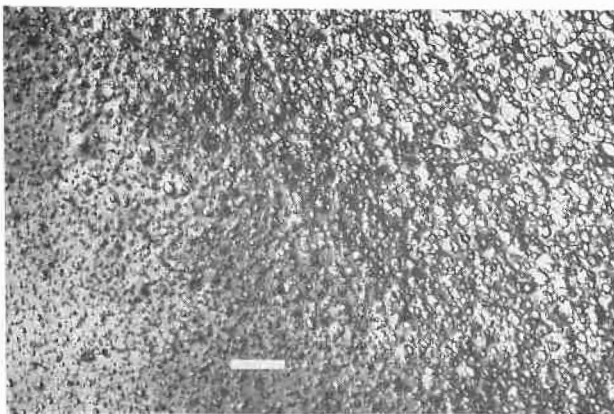


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche bei raschem Bruch (chrombeschatteter Kohleabdruck, weiß eingetragene Meßstrecke = 1  $\mu$ )

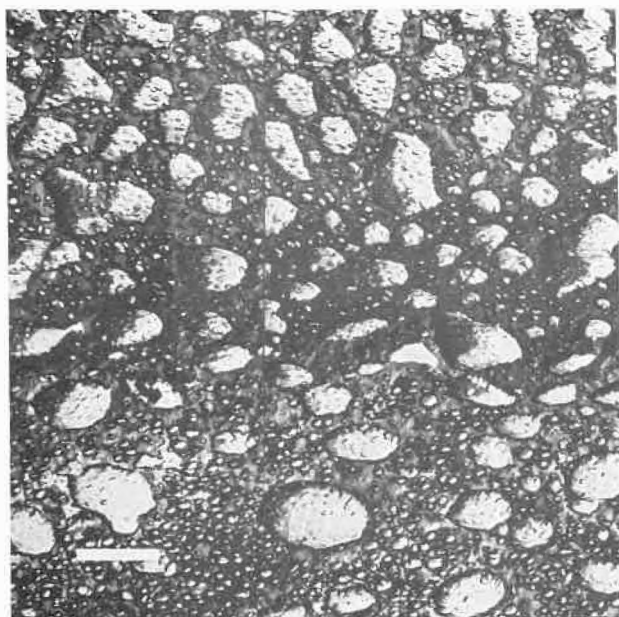


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche, welche durch langsame Fortpflanzung eines Risses entstanden ist (chrombeschatteter Kohleabdruck, weiß eingetragene Meßstrecke = 2  $\mu$ )

und Zuordnungen ohne Zuhilfenahme weiterer Fakten mit großer Zurückhaltung aufzunehmen sind.

## 5 Ordnungszustände

Wird ein vernetztes Makromolekül im gummielastischen Zustand abgekühlt, so erstarrt es im Zustand der idealen Unordnung. Dies trifft grundsätzlich auch dann zu, wenn Strukturelemente höherer Symmetrie eingesetzt werden. Auch das DSC-Diagramm bestätigt dies, und der Kurvenverlauf entspricht dem normalen  $c_p$ -Sprung im Bereich der Glasumwandlung. Werden vernetzte Epoxidharze über bestimmte Zeitintervalle bei Temperaturen wenig unterhalb der Glasumwandlung gelagert, dann zeigt das DSC-Diagramm im Glasumwandlungsbereich einen auffallenden endothermen Peak (1. Durchgang, Abb. 9). Nach dem Abkühlen wird beim 2. Durchlauf wiederum nurmehr der bekannte  $c_p$ -Sprung amorpher Polymerer registriert. Diese Versuchsfolge kann beliebig wiederholt werden.

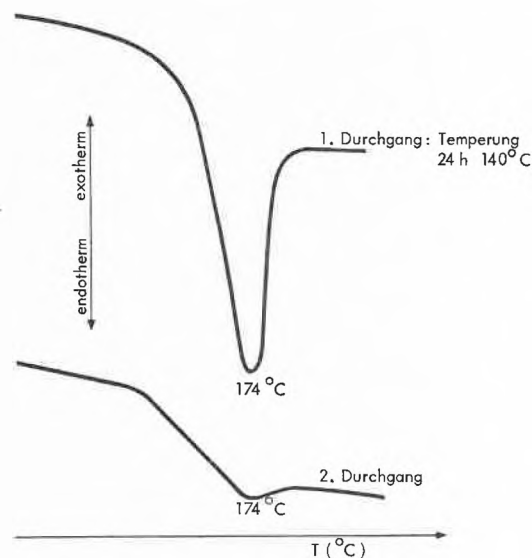


Abb. 9. DSC-Diagramm eines heterozyklischen Epoxidharzes nach Temperung (struktureller Aufbau: Abb. 10; Glasumwandlungstemperatur 174°C)

Wird der Flächeninhalt des Peaks als Maß für die eingeführte Energie zur Zerstörung des Ordnungszustandes genommen, so läßt sich der Tempereffekt entsprechend Abb. 10 verfolgen. Nach bestimmten Temperzeiten strebt die erzielbare Ordnung ihrem Endwert zu. Das Ausmaß hängt auffallend mit der gewählten Temperatortemperatur zusammen, wobei maximale Werte bei etwa 30° unter der Glasumwandlung erreicht werden.

Wie jede Ordnung mit einer Einschränkung der Bewegungsfreiheit verbunden ist, so bewirkt die Nahorientierung eine Abnahme der Flexibilität und eine Erhöhung des Abgleitwiderstandes benachbarter Kettensegmente, was bei ausreichender Flexibilität bzw.

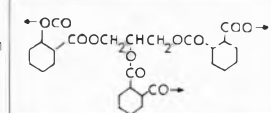
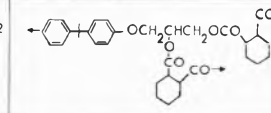
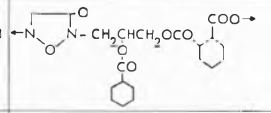
System	T <sub>G</sub> Bereich °C	Temper- temperatur °C	BF N/mm <sup>2</sup>	DB mm	ΔBF N/mm <sup>2</sup>	ΔDB mm	ΔH cal/g	
1		109 - 121	100	146	10,3	+ 14	-2,2	1,0
2		132 - 147	130	144	9,2	+ 8,4	-2,0	0,8
3		152 - 167	145	128	4,4	- 14	-0,6	0,8
4	Nr 3 + Zugabe von Pentaerythritpolyglycidyläther	115 - 135	110	150	5,7	- 1,5	-1,6	0,6
5	Nr 3 + Zugabe von Polyamiddicarbonsäure	74 - 106	70 u. 80	-	-	-	<0,1	

Tabelle 6. Einfluß des strukturellen Aufbaues vernetzter Epoxidharze auf die erzielbare Nahorientierung ( $\Delta H$ -Werte)

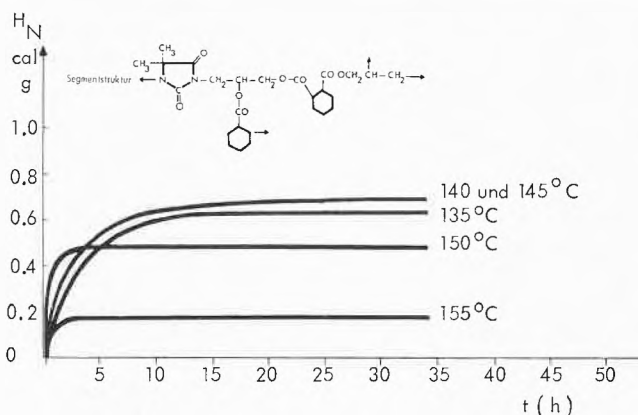


Abb. 10. Einfluß der Temperbedingungen auf das Ausmaß der Nahorientierung (Glasumwandlungstemperatur des vernetzten Systems: 174°C)

Durchbiegung einer Erhöhung der Biegefestigkeit (Yield-Spannung) gleichkommt. Tabelle 6 soll den Einfluß von Struktur und Symmetrie der Vernetzungssegmente auf das Ausmaß ( $\Delta H$ ) der Nahorientierung demonstrieren. Eher symmetrisch aufgebaute Strukturfragmente (1. Beispiel, Tabelle 6) führen zu Polymeren mit höheren  $\Delta H$ -Werten (Vergleich mit Beispielen 2, 3 und 4). Interessanterweise wird durch Einbau von etwa 20 Gew.-% einer Oligoamiddicarbonsäure (Molekulargewicht 1040) überhaupt kein Temperatureffekt erzielt (Tabelle 6, Beispiel 5).

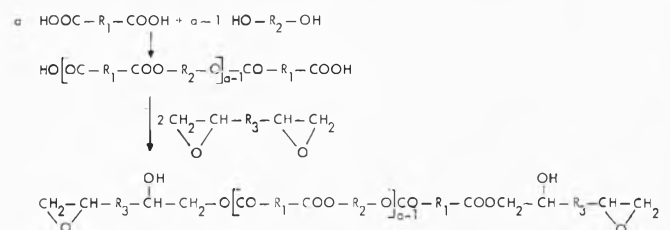
Während die Auswirkungen der Nahorientierung stets in einem relativ bescheidenen Rahmen bleiben, können kristalline Bereiche das physikalische Verhalten eines Polymeren vollständig ändern.

Die Einführung von Kristalliten in Netzwerksysteme gelingt nur durch einen gezielten chemischen Aufbau der Endprodukte. Weder Epoxidharze noch Härter zeigen Kristallisationstendenzen im ausreagierten Makromolekül; dies ist verständlich, wenn man den Aufbau und das chemisch-physikalische Verhalten der Kompo-

nenten kennt. Für diese Zwecke mußten also Härtersegmente geschaffen werden, die ihren eigenen Charakter auch innerhalb eines Netzwerkes erhalten. Hierfür waren Polyester und Polyamidstrukturen an allererster Stelle geeignet. Sie können nach folgenden Synthesewegen gewonnen werden:

#### a) Oligoestersegmente

Durch Polykondensation von  $a$  Molen einer Dicarbonsäure mit  $a-1$  Molen eines Glykols lassen sich gemäß folgendem Reaktionsschema Carboxylendgruppen enthaltende Härtersegmente von beliebigem strukturellem Aufbau und mittlerem Molekulargewicht synthetisieren<sup>11-16</sup>.

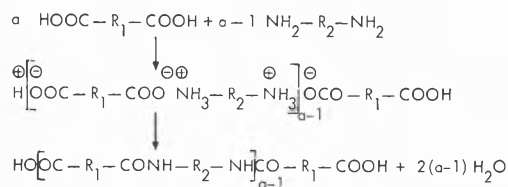


Sie können direkt als Härter in die Vernetzungsreaktionen eingesetzt werden. Damit lassen sich die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften wie morphologischem Verhalten von vernetzten Polymeren in vollständigen Reihenentwicklungen untersuchen. Selbstverständlich müssen bei diesen bifunktionellen Segmenten Triepoxidverbindungen als vernetzende Komponenten verwendet oder beim Einsatz von Diepoxidverbindungen entsprechende Mengen Dicarbonsäureanhydrid zugesetzt werden. Durch Ersatz eines Mols Glykol durch eine Trihydroxyverbindung (Glycerin, 1,1,1-Tri-hydroxymethyl-propan usw.) lassen sich außerdem in bekannter Weise verzweigte Oligoester mit drei endständigen Carboxylgruppen gewinnen<sup>17</sup>.

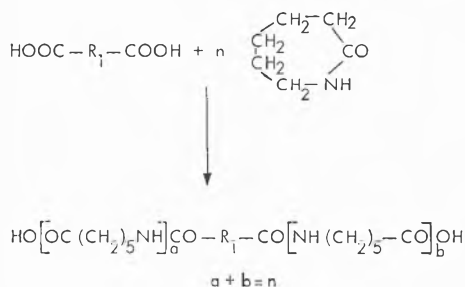
Der Umsatz der sauren Segmente mit einem Überschuß an Diepoxidverbindungen führt zu den im obigen Schema zuletzt genannten langkettigen Epoxidverbindungen<sup>18-22</sup>; dies ist eine weitere Möglichkeit, je nach Problem und Ziel, spezifische Strukturelemente in Netzwerke einzuführen.

b) Oligoamide

Auch Oligoamide können zur Vernetzung mit Epoxidharzen herangezogen werden. Ihre Synthese erfolgt in Anlehnung an die technischen Verfahren gemäß folgenden Gleichungen über die Aminsalze<sup>23</sup>:



oder unter Einsatz von  $\epsilon$ -Caprolactam und Zusatz von katalytischen Mengen Wasser oder Phosphorsäure in Direktsynthese<sup>23</sup> nach folgender Darstellung:



Die synthetischen Variationsmöglichkeiten sind über die Salzstufe nahezu gleich wie bei den Oligoestern; jedoch liegen die Schmelzpunkte der Produkte meist so hoch, daß eine Verarbeitung mit Epoxidharzen über 100 bis 120° notwendig wird, wobei bereits unübersichtliche Aufbaureaktionen eintreten können.

Tabelle 7. Schmelzpunkte aliphatischer Polyester<sup>24</sup> (teilweise als Mittelwerte verschiedener Literaturangaben angegeben). Geordnet nach der Zahl der C-Atome im Glykol wie der Dicarbonsäure

Glykol Säure	2	3	4	6	10
1			59	60	55
2	105 172	87		68	79
4	98	49	106	57	68
6	52	41	52	56	79
8	55	46	56	58	73
10	76	55	60	67	77

In Tabelle 7 sind die Schmelzpunkte verschiedener aliphatischer Polyester hohen Molekulargewichts zusammengestellt<sup>24</sup>. Die Schmelzbereiche der in dieser Arbeit verwendeten Oligoester liegen je nach eingestellter Kettenlänge 5 bis 10° tiefer, da aus praktischen wie verarbeitungstechnischen Gründen die mittleren Molekulargewichte vorteilhafterweise zwischen 700 und 5000 gewählt werden.

Vom Standpunkt der Gebrauchseigenschaften werden normalerweise höher schmelzende Produkte vorgezogen, um einen möglichst großen Anwendungstemperaturbereich zur Verfügung zu haben. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß mit wenigen Ausnahmen die Schmelzpunkte mit wachsendem Molekulargewicht der Polyesterkomponenten ansteigen. Für die hier geführten Untersuchungen sind somit der 2,2-, 2,4-, 4,4- sowie der 6,10-Oligoester von Interesse.

Während beim Äthylenglycol-Oxalsäure-Oligoester bereits die Synthese Probleme stellt, dringt beim Äthylenglycol-Bernsteinsäure-Oligoester die Tendenz zur Kristallisation im Netzwerk – selbst bei Zugabe größtmöglicher Mengen – nicht mehr durch. Von besonderem Interesse sind der Butan-1,4-diol-Bernsteinsäure- (Smp. 106°) sowie der Hexan-1,6-diol-Sebacinsäure-Oligoester (Smp. 67°).

Für die folgenden Betrachtungen sollen die kristallinen Hexandiol-Sebacinsäure-Oligoester



herangezogen werden.

Mit dem Einbau zunehmender Kettenlängen in ein Netzwerk nimmt die Vernetzungsdichte ab und die Weichheit der hergestellten Körper zu. Werden nun die Auswirkungen verschiedener Kettenlängen in Funktion der Anzahl  $n$  wiederkehrender Struktureinheiten des Poly-

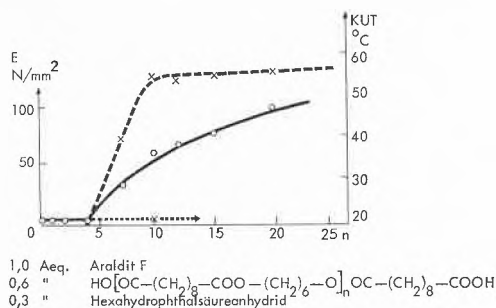


Abb. 11. Einfluß der Segmentlänge des kristallisierenden Oligoesters auf das physikalische Verhalten des vernetzten Epoxidharzes. E = Elastizitätsmodul (—), KUT = Kristallisationsumwandlungstemperatur der Kristallite (---), E-Modul-Verlauf bei Ersatz von Hexan-1,6-diol durch Neopentylglykol: ---

esters verfolgt, so ergibt sich der in Abb.11 wiedergegebene Kurvenverlauf des Elastizitätsmoduls. Von  $n = 4$  an steigen die E-Modul-Werte an, und im vernetzten Körper beginnt die Ausbildung von Kristal-

liten, deren Schmelzbereich von  $n = 4$  bis  $n = 9$  auf mehr als  $50^\circ$  ansteigt (der Schmelzbereich des Oligoesters mit  $n = 10$  beträgt etwa  $58$  bis  $60^\circ$ ). Allgemein liegen die Schmelztemperaturen der Kristallite in Netzwerken schwach unterhalb der Schmelztemperaturen der eingesetzten, Carboxylendgruppen enthaltenden Oligoester. Während ein Körper mit Segmenten mit  $n = 4$  noch sehr weich ist, weisen solche mit  $n = 10$  bereits eine bemerkenswerte Härte und hohe Festigkeit auf.

Beim Einbau eines Polyesters, bei dem Hexan-1,6-diol durch Neopentylglykol ersetzt ist, werden auch bei steigenden Werten von  $n$  nur weichgummiartige Körper erhalten. Dieser Oligoester zeigt für sich von Natur aus keine Tendenz zur Kristallisation. Sowohl die 10,6- wie 6,6- und 4,6-Oligoester-Segmente ergeben – selbst eingebaut in vernetzte Polymere – ein gutes Faserdiagramm. Aus dem Abstand der Schichtlinien läßt sich die Periodizität der Faser in Streckrichtung berechnen. Daraus geht hervor, daß im gereckten 4,6-Polyester-Epoxid-Polymeren die Ketten linear gestreckt sind und keine merklichen Verdrehungen innerhalb der Kette auftreten. Die Polyester-Segmente bauen sich aus planaren Zickzackketten auf, die im kristallinen Zustand in Bündeln von parallel zur Streckrichtung laufenden Strängen geordnet sind (Abb. 12).

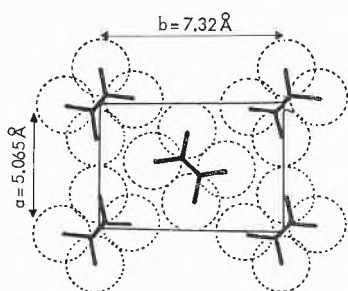
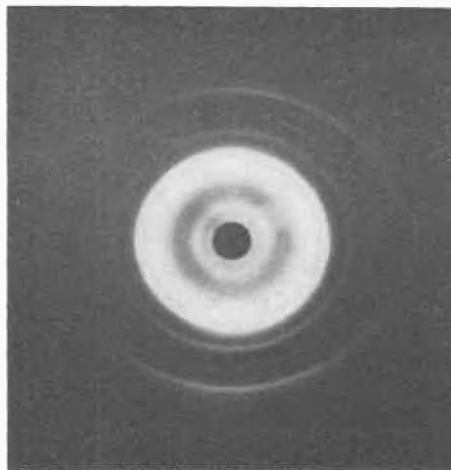


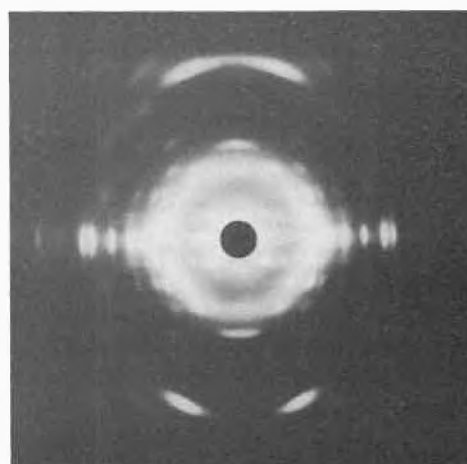
Abb. 12. Faserdiagramm eines gereckten vernetzten Epoxidharzes mit 4,6-Polyester-Segmenten. Projektion auf die Ebene normal zur Faserrichtung

Die 4,6-, 6,6- und 10,6-Polyester ergeben analoge Schichtlinien wie Polyäthylen. Aus den Äquatorreflexen kann abgeleitet werden, daß benachbarte Zickzackketten bzw. deren Carbonylgruppen gegeneinander längsverschoben sind. Nur jede 2., 4. oder 6. Zickzackkette ist bezüglich ihrer Längsverschiebung identisch mit der ursprünglichen.

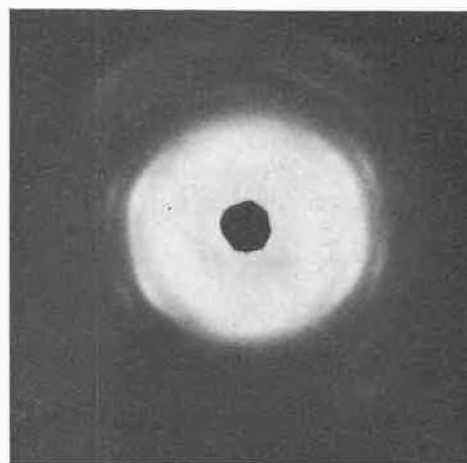
Die amorphen Bereiche zeigen nach der Rechnung keine bevorzugte Richtung. Die Verbindungen zwischen den kristallinen Segmenten sind willkürlich gestreckt. Es ist anzunehmen, daß durch diese Streckung der Glaspunkt der amorphen Bereiche ähnlich wie beim kristallinen Polyäthylenterephthalat angehoben wird. Eine Ausnahme bildet der 4,4-Oligoester mit einem Schmelzbereich von  $100$  bis  $106^\circ$  und einer ausgesprochen großen



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,6-Oligoester-Segmenten, ungereckt



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,6-Oligoester-Segmenten, gereckt



Röntgendiagramm eines vernetzten kristallinen Epoxidharzes mit 4,4-Oligoester-Segmenten, gereckt

Tendenz zur Kristallisation. Auch kurz-kettige Segmente mit nur 4 wiederkehrenden Struktureinheiten  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO})-$  führen zu Polymeren mit außerordentlich rascher Kristallitbildung, deren Schmelzbereiche nur knapp unter denjenigen der Oligoester liegen oder deren Werte direkt erreichen. Daß es sich tatsächlich auch im vernetzten Körper um kristalline Partikel handelt, geht aus den Volumen-Temperatur-Messungen sowie aus den Röntgendiffraktogrammen hervor.

Diese Körper zeigen auch im gereckten Zustand kein Faserdiagramm, was als Hinweis genommen werden kann, daß die Ketten eventuell als Helixstrukturen vorliegen. Die Polymeren weisen eine auffallend hohe Steifigkeit auf und lassen sich nur in der Wärme recken!

## 6 Mehrphasensysteme

Es gibt eine größere Anzahl von Effekten, welche im Zusammenhang mit einer Phasentrennung stehen. Die Ausführungen zu diesem Thema sollen sich deshalb auf einige grundlegende Aspekte beschränken.

Werden aliphatische, relativ unpolare Segmente wie z. B. Polyester mit hohem  $\text{CH}_2$ -Gehalt (z. B. Hexan-1,6-diol-Sebacinsäure-Oligoester) mit cycloaliphatischen Epoxidharzen vernetzt, so resultieren Polymere mit zwei Glasumwandlungsbereichen, die als  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Relaxation bezeichnet werden sollen. Die Umwandlungstemperatur der beweglichen linearen Segmente liegt dann oft in der Nähe der  $\beta$ -Relaxation, so daß Überlagerungen stattfinden können. Phänomenologisch müssen diese beiden Erweichungserscheinungen aber gänzlich unterschieden werden. Je länger die eingebauten aliphatischen Ketten sind (Molekulargewichtsbereich 700 bis 5000), desto ausgeprägter ist die Phasentrennung gegenüber denjenigen Netzwerksegmenten, welche weitgehend aus cycloaliphatischen Struktureinheiten aufgebaut sind, und um so weiter wandern auch  $\alpha_1$ - und

$\alpha_2$ -Relaxationen auseinander.  $\alpha_1$  strebt den Glasumwandlungstemperaturen der vernetzten cycloaliphatischen Epoxidverbindungen zu. Diese Resultate werden in der Abb. 13 festgehalten.

Bei einem mengenmäßigen Verhältnis von saurem Polyester zu cycloaliphatischer Epoxidverbindung wie 1:1 und Zugabe von Hexahydrophthalsäureanhydrid als Vernetzungskomponente überwiegt im Netzwerk der starre cycloaliphatische Strukturaufbau. Bei Variation der Kettenlänge des sauren aliphatischen Härtersegmentes ändert auch der Anteil an Anhydrid, und zwar im gleichen Sinne, wie die auf der Abbildung angegebenen Beispiele zeigen. Die verwendeten sauren Segmente bauen sich aus 3 Mol Sebacinsäure und 2 Mol Hexan-diol-1,6 bzw. 5/4 und 11/10 auf.

Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, wie gerade beim 11/10-Derivat die  $\alpha_1$ -Relaxation über  $160^\circ$  liegt, beim 3/2-Derivat bei etwa  $50^\circ$  beginnt und wesentliche Unterschiede im Schubmodulverlauf bewirkt. Die  $\alpha_2$ -Relaxation liegt bei allen diesen Strukturkombinationen im Bereich zwischen  $0$  und  $-50^\circ\text{C}$ . Auf Abb. 14 sollen die Vorteile einer intramolekularen Phasentrennung durch spezielle Segmente herausgestellt werden. Die ausgezogenen Schubmodulkurven entsprechen den unflexibilisierten, vernetzten Harzsystemen auf der Basis von Bisphenol-A-diglycidyläther/Hexahydrophthalsäureanhydrid sowie dem cycloaliphatischen Epoxidharz/Hexahydrophthalsäureanhydrid-System. Der Effekt der konventionellen Flexibilisierung von Bisphenol-A-diglycidyläthern wie cycloaliphatischen Epoxidharzen mit Polypropylenglykol 425 geht aus den entsprechenden Schubmodulkurven eindeutig hervor; es wird jedesmal ein praktisch einphasiges System aufgebaut und ein Abfall der Glasumwandlungstemperatur um  $100^\circ\text{C}$  bewirkt. Die angestrebte Flexibilisierung wird wohl erzielt, doch liegt – insbesondere beim Bisphenol-A-System – die Glasumwandlungstemperatur recht nahe den Gebrauchstemperaturen dieser Werkstoffe. Bei Er-

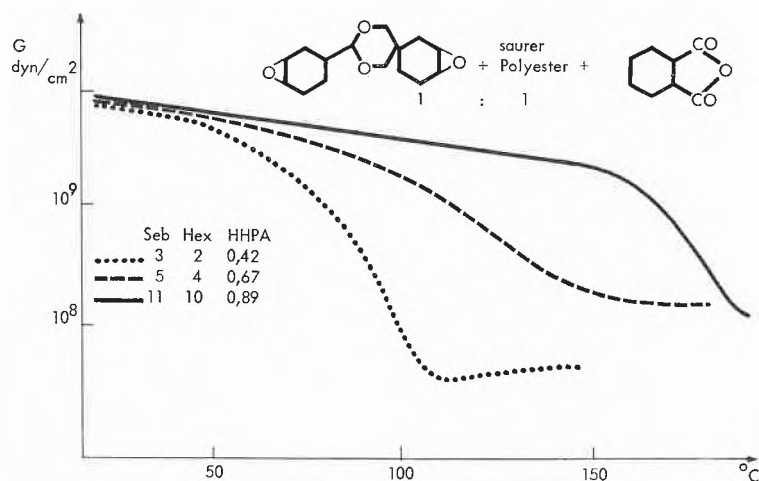


Abb. 13. Einfluß der Länge der Oligoestersegmente auf den Schubmodulverlauf im Bereich der  $\alpha_1$ -Relaxation

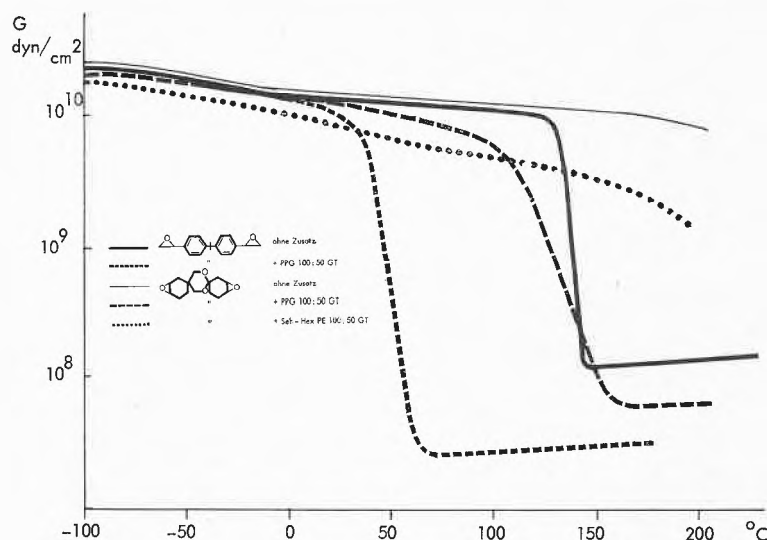


Abb.14. Schubmodul-Temperatur-Verlauf von Epoxidharzen, vernetzt mit Hexahydrophthalsäureanhydrid. Einfluß des Flexibilisatorsegmentes

satz dieser Polyäther durch gleiche Mengen eines Hexandiol-Sebacinsäure-Oligoesters wird die Glasumwandlungstemperatur beim cycloaliphatischen Derivat weit weniger reduziert. Es entstehen bei Raumtemperatur relativ elastische Körper mit geringer Dämpfung. Aus dem Schubmodulverlauf ist ersichtlich, daß diese Körper bei tiefen Temperaturen bis Raumtemperatur flexibler, bei hohen Temperaturen wesentlich steifer und formstabiler sind als die mit Polypropylenglycol flexibilisierten Systeme.

Generell gilt hier: Je unpolarer die Segmente, um so ausgeprägter ist die  $\alpha_2$ -Relaxation und desto flacher der Modulverlauf. Aufgrund der eingesetzten Harz/Härter-Mengenanteile dominieren in diesen Netzwerken die cycloaliphatischen Strukturelemente, so daß diese als harte Matrix die gummiartigen flexiblen Partikel in der Art eines räumlichen Gitters umfassen müssen, weshalb dieses zweiphasige System als Raumgitterpolymeres bezeichnet werden soll.

Mit diesen Ausführungen wurde versucht, überblicksmäßig die komplexen Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur einerseits und Morphologie und physikalischen Eigenschaften andererseits bei vernetzten Polymeren aufzuzeigen. Die große Auswahl an gezielt synthetisierten Segmenten bildet nahezu unbegrenzte Möglichkeiten zur Entwicklung von Werkstoffen mit charakteristischen Eigenschaften.

Wir sind der Forschungsleitung der Division Kunststoffe und Additive, Herrn Prof. Dr. H. Batzer, für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso möchten wir Herrn Dr. R. Müller für die röntgenographischen Untersuchungen, Dr. S. G. Lawrence für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Fräulein Dr. U. Kreibich und Fräulein F. Hillebrand für die thermoanalytischen Messungen unseren herzlichen Dank aussprechen.

#### Literaturstellen

- 1 H. Batzer und W. Fisch, *Kaut. Gummi Kunstst.* 17 (1964) 563.
- 2 H. Batzer, *Kunstst. Plast.* 14 (3) (1967) 77, 14 (4) (1967) 177.
- 3 H. Batzer, F. Lohse und R. Schmid, *Angew. makromol. Chem.* 29/30 (1973) 349.
- 4 DOS 1670439 (1966), CIBA, D. Porret und R. Aenishanslin.
- 5 DOS 2059623 (1969), CIBA, H. Batzer, J. Habermeier und D. Porret.
- 6 DOS 2300011 (1972), CIBA-GEIGY, D. Porret.
- 7 DOS 1954504 (1968), CIBA, D. Porret, J. Habermeier, W. Seiz und W. Fatzer.
- 8 Engl. Pat. 1304965 (1970), H. Batzer, F. Lohse und R. Schmid.
- 9 R. E. Cuthrell, *J. Appl. Polymer Sci.* 12 (1968) 1263.
- 10 E. H. Erath und M. Robinson, *J. Polymer Sci. C* 3 (1963) 65.
- 11 DOS 1720427 (1967), CIBA, R. Schmid und W. Fisch.
- 12 DOS 1770024 (1967), CIBA, R. Schmid, H. Batzer und W. Fisch.
- 13 DOS 1931292 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
- 14 DOS 1937715 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
- 15 DOS 1938327 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
- 16 DOS 2003077 (1969), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
- 17 DOS 2015563 (1969), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, H. Batzer und W. Fisch.
- 18 DOS 1770032 (1967), CIBA, R. Schmid, H. Batzer und W. Fisch.
- 19 DP 1930108 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch und H. Batzer.
- 20 DOS 1942653 (1968), CIBA, R. Schmid, F. Lohse, H. Batzer und W. Fisch.
- 21 DOS 2033625 (1969), CIBA, F. Lohse, R. Schmid, W. Fisch und H. Batzer.
- 22 DOS 2037701 (1969), CIBA, F. Lohse, R. Schmid, W. Fisch und H. Batzer.
- 23 DOS 1795318 (1967), CIBA, R. Schmid, F. Lohse und H. Batzer.
- 24 s. a. J. Brandrup und E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New York/London/Sydney 1966.
- 25 DOS 1900789 (1968), CIBA, R. Schmid, I. Bucher, W. Fisch und H. Batzer.