



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

Karl-Heinz W. Reichert

II. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Summary

For the preparation of polyesters an ionically initiated ring-opening copolymerization reaction of dicarboxylic acid anhydrides and cyclic ethers can be used beside the conventional polycondensation technique. The main advantage of this copolymerization reaction with respect to the polycondensation is, that higher molecular weights can be obtained (up to 100 000) with this method. Using anionic initiators, e.g. carboxylates, polyesters from three- and four-membered cyclic ethers and cyclic anhydrides can be prepared whereas with cationic initiators, e.g. with PF_5 or with triethyloxoniumfluoroborate, cyclic ethers of any ring size are copolymerizable with dicarboxylic acid anhydrides. With anionic initiation an alternating arrangement of the comonomers along the chain was pointed out, whereas from cationic copolymerization polyesters with ether groups in the polymer backbone were established, even above the ceiling temperature of the cyclic ether. From chemical degradation experiments and from spectroscopic investigations the ether/ester ratio of these copolymers was ascertained. This ratio, which is a quantity of the relative reactivity of the comonomers was compared with spectroscopically obtained structural data of the monomers. Furthermore investigations on the pathway and the mechanism of the ring-opening copolymerization were carried out. On both the anionic and the cationic reaction a living character of the copolymers could be observed.

1. Einleitung

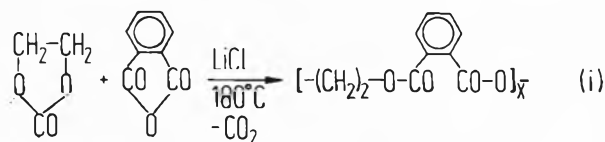
Die klassische Herstellung von Polyestern erfolgt durch Polykondensation von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit Polyalkoholen in einer Stufenreaktion. Für jede Reaktion gelten dabei die Bedingungen des Veresterungsgleichgewichts. Um nach dieser Methode Polymere mit höheren Molekulargewichten zu erzielen, ist es daher unerlässlich, diese Gleichgewichte möglichst weit nach der Seite der Reaktionsprodukte zu verschieben, d. h. das Kondensationswasser möglichst vollständig aus dem Reaktionsansatz zu entfernen, was im allgemeinen längere Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls die Anwendung von Vakuum erfordert. Spezielle Methoden, die Gleichgewichte nach der Seite

höhermolekularer Polykondensate zu verschieben, sind die azeotrope, destillative Entfernung des Wassers unter Zusatz von geeigneten Lösungsmitteln oder aber die Polyesterherstellung durch Umesterung von niedrigen Di- und Polyalkylestern mit mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Kondensationsprodukte entstehen, die wegen ihrer erhöhten Flüchtigkeit besser als Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können.

Unter Verwendung geeigneter Reaktionspartner ist es schließlich in den letzten Jahren möglich geworden, Polyester unter völliger Vermeidung der Abspaltung von Kondensationsprodukten durch einfache Additionsreaktionen aus niedermolekularen Verbindungen herzustellen.

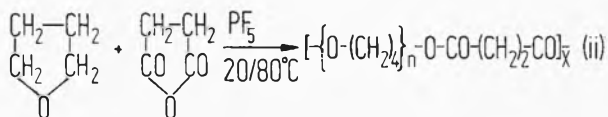
Die ringöffnende Copolymerisation von Di- und Polycarbonsäureanhydriden mit zyklischen Äthern, die sowohl durch anionische¹⁻¹¹ als auch durch kationische Initiatoren¹²⁻²⁰ ausgelöst werden kann, führt in diesem Sinn nach relativ kurzen Reaktionszeiten zu hochmolekularen Polyestern.

Durch anionische Copolymerisation können drei- oder viergliedrige Ringäther mit zyklischen Carbonsäureanhydriden zur Reaktion gebracht werden; anstelle der Ringäther lassen sich dabei auch die von diesen abgeleiteten zyklischen Carbonate oder Sulfite als Reaktionspartner verwenden, die unter den Reaktionsbedingungen leicht und quantitativ in die entsprechenden Ringäther übergehen und daher ebenfalls für die Polyestersynthese Verwendung finden. In Gl. (i) ist die anionisch initiierte Copolymerisation am Beispiel der Bildung von Polyäthylenglykolphthalat aus Phthalsäureanhydrid (PSA) und Äthylenglykolphthalat (EGC) schematisch dargestellt, die von Hamann et al.^{4,6-9} ausführlich untersucht worden ist.



* Vortrag anlässlich des 5. Internationalen Makromolekularen Symposiums, 6./7. Juni 1974, in Interlaken, Schweiz. Vgl. hierzu *Chimia* 28 (1974) 455.

Während die anionische Copolymerisation auf die Reaktion von 3- und 4-Ringäthern begrenzt ist, können durch kationische Initiierung Ringäther beliebiger Ringgröße, z. B. Tetrahydrofuran (THF) oder Oxepan (OCHP), mit Dicarbonsäureanhydriden copolymerisiert werden [Gl. (ii)]^{15,16}.



Auch metallorganische Initiatoren sind für die ringöffnende Copolymerisation von zyklischen Äthern und Dicarbonsäureanhydriden, vor allem von Tsuruta et al.²¹ sowie später von Hsieh²² verwendet worden. Mit Hilfe von geeigneten koordinativ wirksamen komplexen Initiatoren aus Metallalkylen, Wasser und Alkoholen konnten Tsuruta et al.²¹ stereoreguläre Polyester durch Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Racematen von optisch aktiven Oxiranen erhalten.

2. Anionische Copolymerisation

Bereits 1905 setzte Weinschenk¹ als erster Epichlorhydrin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von tertiären Aminen um, ohne allerdings die makromolekulare Natur des Reaktionsproduktes zu erkennen. Fisch und Hofmann³ untersuchten die Polyesterbildung aus Epoxiden und Dicarbonsäureanhydriden und beobachteten, daß bei der Reaktionsführung ohne Initiator Epoxid im Überschuß verbraucht wird. Für die anionisch initiierte Copolymerisation benutzte Fischer⁵ tertiäre Amine als Initiatoren, Hamann et al.^{4, 6-9} vor allem Alkali-Halogenide und -Carboxylate sowie auch quartäre Ammoniumhalogenide. Als Anhydridmonomer wurde bisher hauptsächlich Phthalsäureanhydrid, daneben auch Bernsteinsäure-, Glutar- und Maleinsäureanhydrid u. a. eingesetzt; als Ringätherkomponenten wurden untersucht: Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Phenoxypropenoxid und Oxetan sowie die zyklischen Carbonate von Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,3- und 2,3-Butylenglykol und Äthylenglykolsulfid. Im allgemeinen wird die Reaktion zwischen An-

hydrid und Epoxid bei etwa 80 bis 150°C in Substanz oder in Lösung, die Reaktion von Anhydriden mit zyklischen Carbonaten bei etwa 140 bis 220°C in der Schmelze mit etwa 1 Mol-% Initiator durchgeführt; sie ist gewöhnlich nach einigen Stunden beendet.

Von den in Tabelle 1 beispielhaft charakterisierten Umsetzungsprodukten von Phthalsäureanhydrid mit Phenoxypropenoxid bzw. mit Äthylenglykolcarbonat und LiCl als Initiator sind besonders die letzteren wegen ihrer – gemessen an konventionellen Polyestern – ungewöhnlichen Molekulargewichte bemerkenswert. Bei fraktionierten Produkten wurden von Hilt et al.⁷ sogar Molekulargewichte bis etwa 180 000 beobachtet.

Außer den gewöhnlich eingesetzten bifunktionellen zyklischen Monomeren sind für die anionische Copolymerisation auch Polycarbonsäureanhydride und Epoxidverbindungen mit höherer Funktionalität, z. B. Tri- und Pyromellithsäureanhydrid, Copolymere aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, Polyvinylencarbonat und Bisphenol-A-Epoxide, zur Herstellung von vernetzten Filmen verwendet worden, welche sich durch gute mechanische Eigenschaften auszeichnen²³.

Die anionische Initiierung der beschriebenen Polyester-synthese läßt sich nicht nur mit niedermolekularen Verbindungen, sondern auch mit Stoffen auslösen, die die Initiatorgruppe, z. B. Carboxylat- oder Alkoholatgruppen, gebunden an einen größeren Molekülverband, enthalten. So können z. B. Block-Copolymere mit Polyesterblöcken aus den Kaliumsalzen von Polyglykolen oder von Phenolnovolaken mit endständigen Carboxyl- bzw. Phenolatgruppen durch Umsetzung mit Dicarbonsäureanhydriden und Epoxiden hergestellt werden²⁴. Entsprechend wurden aus den Kaliumsalzen von Styrol-Acrylsäure-Copolymeren Pfropf-Copolymere mit Polyesterzweigen erhalten²⁴. Ganz analog lassen sich Polyester-Pfropfreaktionen auch an der Oberfläche von kristallinen Festkörpern durch dort chemisch verankerte initiiierende Gruppen durchführen. Auf diese Weise konnten Nollen et al.²⁵ Polyester-moleküle über oberflächliche Natriumsilicatgruppen auf siliciumdioxid-modifizierten Titandioxidpigmenten verankern, während Kroker et al.²⁶ die Pfropfung von Polyestern auf Kupferphthalocyanin (CuPc)-monocarbonsäure-Pigmente mit oberflächlichen Carboxylatgruppen gelang (Abb. 1).

Tabelle 1. Darstellung von Polyestern aus Phthalsäureanhydrid und Phenoxypropenoxid bzw. Äthylenglykolcarbonat⁶

Polyester Nr.	Dicarbonsäureanhydrid	Epoxid bzw. zyklisches Carbonat	Lösungsmittel	Katalysator	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Säurezahl	\bar{M}_n a)
1	Phthalsäureanhydrid	Phenoxypropenoxid	Dichlorbenzol	LiCl	200	60	2,6	11 000
2	do.	do.	Trichlorbenzol	LiCl	200	12	2,4	14 000
3	do.	do.	–	LiCl	200	8	0,02	50 000
4	do.	Äthylenglykolcarbonat	–	LiCl	200	8	0,3	56 000
5	do.	do.	–	LiCl	180 200	15 24	0,2	93 000

a) Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mit Dampfdruckosmometer, bei Polyester 1,2 und 5 in 1,1-Dichloräthan, bei 3 und 4 in Chloroform.

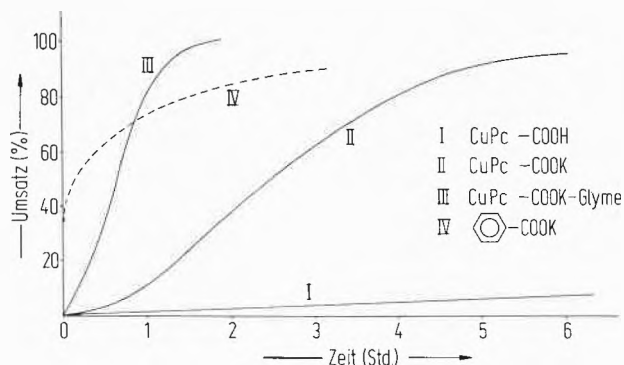
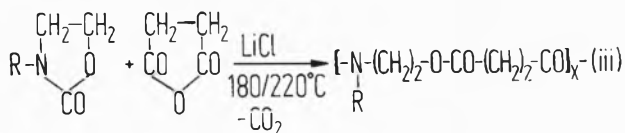


Abb. 1. Polyestersynthese mit Kupferphthalocyaninmonocarbonsäure^{26, 27}

Durch Komplexierung des Kations mit zyklischen Polyäthern (Glyme) läßt sich dabei die Bildungsgeschwindigkeit des Polyesters infolge verstärkter Dissoziation des Carbonsäuresalzes beschleunigen²⁷.

Entsprechend der als Ringäther-Lieferanten dienenden zyklischen Carbonate können ferner Oxazolidinone-2 mit Dicarbonsäureanhydriden unter den Bedingungen der anionischen Copolymerisation, z. B. mit LiCl als Initiator, bei 180 bis 220 °C umgesetzt werden [Gl. (iii)]. Unter CO₂-Abspaltung bilden sich dabei Äthyleniminderivate, die in einer ringöffnenden Copolymerisation mit zyklischen Anhydriden Polyesteramide ergeben^{28 a/b}. Aus Phthalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid wurden so z. B. Polyesteramide mit 3-Phenyloxazolidinon-2 (Tabelle 2) bzw. mit 3,5-Diphenyloxazolidinon-2 mit Molekulargewichten bis etwa 3500 erhalten^{28 b}.



Reaktionsverlauf der anionischen Copolymerisation und chemische Konstruktion der Polymeren

Die anionische Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern wurde am Beispiel der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid (PSA) mit Äthylengly-

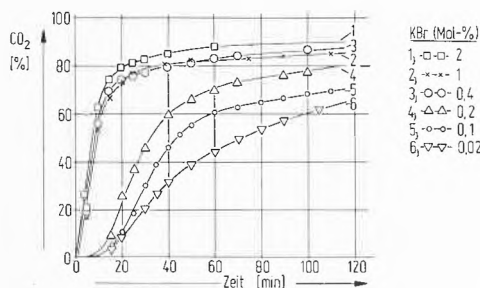


Abb. 2. Reaktionsverlauf von Phthalsäureanhydrid/Äthylenglykolkarbonat (1/1) bei 200 °C und verschiedenen Initiatorkonzentrationen⁷

kolcarbonat (EGC) ausführlicher untersucht^{7,9}. Als besonders wirksame Initiatoren stellten sich dabei die Alkalihalogenide und quartäre Ammoniumverbindungen heraus. Aufgrund von Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen durch CO₂-Abspaltung, konnte festgestellt werden, daß die Initiatorwirkung von Alkalichloriden mit steigender Elektropositivität der Kationen entsprechend zunehmender Neigung der Salze zur Dissoziation, d. h. in der Reihenfolge Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺, bei Natriumhalogeniden mit steigendem Ionenradius entsprechend einer verstärkten Polarisierbarkeit bzw. Nukleophilität der Anionen, d. h. in der Reihenfolge F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, zunimmt. Die Geschwindigkeit der Copolymerisation nimmt mit steigender Initiatorkonzentration bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration der Salze zu (Abb. 2). Die Tatsache, daß parallel hierzu auch die Leitfähigkeit des Reaktionsmediums bis zur Sättigungskonzentration beträchtlich ansteigt, läßt auf einen ionischen Mechanismus der Initiierung und des Wachstums der Copolymerisation schließen. Dementsprechend ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels bzw. des Reaktionsmediums abhängig, wie von Hilt et al.^{7,9} gezeigt werden konnte (Tabelle 3).

Aufgrund dieser Untersuchungen wurde der in Abb. 3 dargestellte Reaktionsverlauf für den Kettenstart und den Wachstumsschritt der anionisch initiierten Copolymerisation vorgeschlagen. Danach sollte das Initiator-

Tabelle 2. Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit 3-Phenyloxazolidinon-2^{28 b, a)}

Versuch Nr.	Anhydrid	Temperatur °C	CO ₂ -Abspaltung nach 3 h Mol-%	Reaktionszeit h	Gesamt-CO ₂ -Abspaltung Mol-%	Polymerausbeute Mol-%	\bar{M}_n ^{b)}
1	PSA	160	8,0	50,0	80,8	78,0	1500
2		180	22,9	19,0	87,8	83,0	1480
3		200	34,5	12,0	93,2	89,0	1200
4	BSA	170	24,2	23,5	89,6	86,0	1110
5		190	40,8	15,0	97,3	93,0	2200
6		200	55,7	10,0	98,5	93,0	2400
7		210	89,8	4,5	98,2	95,5	2500

a) 1 Mol-% LiCl.

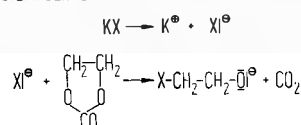
b) Molekulargewichte bei 37 °C, in Aceton mit Dampfdruckosmometer gemessen.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums^{7,9}

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante bei 200 °C des		v_{Br} % Umsatz Minute
	Lösungsmittels	Reaktionsgemisches	
1. Reines Nitrobenzol (I)	16,6	20,9	11,5
2. Mischung 3 Mole I/1 Mol II	12,1	16,7	0,94
3. Mischung 2 Mole I/2 Mole II	8,8	13,3	0,51
4. Mischung 1 Mol I/3 Mole II	5,6	10,4	0,26
5. Reines Trichlorbenzol (II)	3,4	7,2	0,11

anion als Endgruppe in die Polymerkette eingebaut werden. Untersuchungen unter Verwendung von ¹⁴C-Benzoat-Na als Initiator zeigten eindeutig, daß dies der Fall ist^{7,9}: mit steigender Konzentration an markiertem Benzoat werden Polyester mit abnehmendem Molekulargewicht und zunehmender radioaktiven Impulsrate erhalten. Außerdem konnte die geforderte Beziehung zwischen Molekulargewicht und Impulsrate auch an entsprechenden fraktionierten Produkten bestätigt werden^{7,9}.

Startreaktion:



Kettenwachstum:

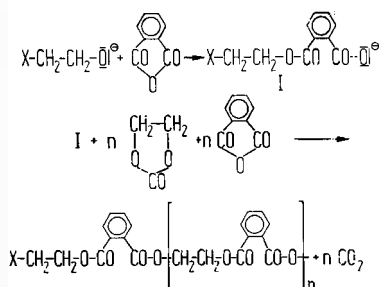


Abb. 3. Start- und Wachstumsreaktion der anionischen Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden^{7,9}

Die Geschwindigkeit der anionischen Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit EGC wurde häufig durch Verfolgen der abgespaltenen CO₂-Menge untersucht. Parallel ausgeführte volumetrische Bestimmungen der Restkonzentration des Anhydrid-Monomeren ergaben jedoch am System PSA/EGC mit LiCl, daß die beiden Comonomeren, auch bei Überschuß einer Komponente, in äquimolarem Verhältnis in das Copolymer eingebaut werden⁶, was auch für die salzkatalysierte Reaktion von PSA mit Phenoxypropenoxid beobachtet wurde⁶. Da jedoch kleinere Anteile an (Poly-)Ätherstrukturen in der Molekülkette nach diesen Methoden nicht völlig auszuschließen sind, wurde die chemische Struktur solcher Copolymeren durch definierten chemischen Abbau und analytische Bestimmung der Spaltprodukte charakterisiert. Gaschromatographische sowie dünnschichtchro-

matographische Untersuchungen der nach alkalischer Verseifung von Polyestern aus PSA und EGC erhaltenen Diolfractionen zeigten eindeutig das alternierende Copolymerisationsverhalten dieser beiden Monomeren bei der anionisch initiierten Reaktion, das für einen breiten Bereich der Ausgangsmonomerverhältnisse Gültigkeit hat⁸.

Der Kettenabbruch erfolgt, der Erwartung für einen anionischen Polymerisationsverlauf entsprechend, durch Protonenübertragung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen. Als wirksame Übertragungsmittel fungieren, wie analytisch und durch Molekulargewichtsuntersuchungen nachgewiesen wurde, vor allem Carbonsäuren, Alkohole und Wasser (Abb. 4), die zur Ausbildung von Carboxyl- und Hydroxyl-Endgruppen Anlaß geben^{7,9}.

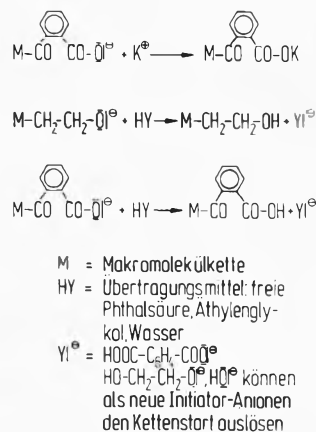


Abb. 4. Kettenabbruchreaktionen bei der anionischen Copolymerisation von Ringäthern mit Dicarbonsäureanhydriden^{7,9}

Durch Rekombination der wachsenden anionischen Molekülkette mit dem Alkaligeegenion wird zum Teil die nicht dissoziierte Salzform zurückgebildet, wie Hilt et al.^{7,9} nachgewiesen haben. Isolierte Makromoleküle mit diesen Endgruppen (siehe Abb. 4) können als «schlafende» Polymere aufgefaßt werden, die bei erneuter Zugabe von Monomeren wieder dissoziieren und ohne zusätzlichen Initiator die Copolymerisation wiederum auszulösen imstande sind. Nach mehrmaligem Umfällen von ¹⁴C-benzoat-markierten Polyestern aus PSA und EGC konnte dieses Verhalten anhand der Molekularge-

wichtszunahme und der dabei abnehmenden Impulsrate von Hilt et al.⁷ experimentell bestätigt werden. Die Versuche zeigen, daß selbst in aufgearbeiteten Copolymeren ein gewisser Lebendcharakter in «eingefrorenem» Zustand erhalten bleibt.

3. Kationische Copolymerisation

Für die kationische Copolymerisation von Ringäthern mit zyklischen Anhydriden können im Gegensatz zur anionisch initiierten Reaktion sowohl niedere als auch höhergliedrige Ringäther eingesetzt werden. Meerwein¹² benutzte für die Tetrahydrofuran (THF)-Polymerisation mit Lewis-Säuren u. a. Dicarbonsäureanhydride als Co-Initiatoren und stellte deren Einbau in die Polymerkette anhand von auftretenden Estergruppen fest. Unter erhöhtem Druck erhielten erstmals Austin und Cass¹³ in Gegenwart von Lewis-Säuren aus Tetrahydrofuran und Dicarbonsäureanhydriden lineare Polyester.

Im Gegensatz zur anionisch initiierten Copolymerisation werden bei der kationisch initiierten Reaktion im allgemeinen Polyester mit zusätzlichen Ätherbausteinen in der Molekülkette erhalten. Die Molekulargewichte der Produkte erreichten bisher, wahrscheinlich infolge von Übertragungsreaktionen, nur mittlere Werte (etwa 3500)¹⁵⁻¹⁹. Als Ringäther wurden inzwischen verschiedene Oxirane^{14, 20} und Oxetane²⁹⁻³¹ sowie vor allem THF, Oxepan (OCHP) und andere fünf- und höhergliedrige Oxacyklen¹⁵⁻¹⁹ (siehe Tabelle 4), ferner auch einige

zyklische Acetale^{15, 16}, wie 1,3-Dioxolan und Trioxan, eingesetzt. Bemerkenswert ist vor allem die Copolymerisationsfähigkeit der methylsubstituierten Tetrahydrofurane, 2 MTHF und 3 MTHF, mit zyklischen Anhydriden, obwohl diese Verbindungen mit kationischen Initiatoren nicht homopolymerisiert werden können.

Von den zyklischen Anhydriden wurde Bernsteinsäureanhydrid (BSA) am intensivsten untersucht^{14-19, 29-31}, außerdem Methylbernsteinsäureanhydrid (MBSA), Glutarsäure- und (monomeres) Adipinsäureanhydrid (GSA bzw. ASA) sowie verschiedene cycloaliphatische, olefinisch ungesättigte und aromatische Dicarbonsäureanhydride (siehe z. B. Tabelle 5).

Interessant ist ferner die Tatsache, daß auch lineare Polyäther, wie Polyäthylenoxid und Polytetramethylenoxid, sowie Polyformaldehyd unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie Ringäther mit zyklischen Anhydriden in Gegenwart von kationischen Initiatoren zu äthergruppenhaltigen Polyestern umgesetzt werden können^{15, 16}. Auch lineare Poly-anhydride, wie z. B. Polyadipinsäureanhydrid, lassen sich – soweit sie überhaupt existieren – anstelle der monomeren zyklischen Anhydride mit Ringäthern zu esterhaltigen Polymeren umsetzen¹⁸. Diese Beobachtungen sind sehr wahrscheinlich so zu erklären, daß je nach Reaktionsbedingung Insertionen an den Homopolymeren durch Transacylierung stattfinden, die jedoch mit dem Polymerabbau durch Depolymerisation und anschließender Copolymerisation der zyklischen Monomeren in Konkurrenz stehen.

Tabelle 4. Copolymerisation von Oxazyklen mit Bernsteinsäureanhydrid (1/1), 3 Mol-% PF₅·THF/120°C Badtemperatur/60 Minuten¹⁵

Ringäther	Gesamtumsatz (Gew.-%)	Äthergehalt ^{a)} (Mol.-%)	Anhydridumsatz ^{b)} (%)	Ätherumsatz ^{b)} (%)	\bar{M}_n ^{c)}
THF	89,2	16,2	82,5	98,5	5900
2 MTHF	68,9	4,3	67,5	70,3	890
3 MTHF	64,7	14,2	59,8	70,5	1630
OCHP	47,0	84,4	12,8	81,4	2050
1,4 DO ^{d)}	12,1	34,0	10,4	15,8	1300
OCHX	10,2	39,5	7,8	13,6	990

a) $[\text{Mole Äther}/(\text{Mole Äther} + \text{Mole Diester})] \times 100$; Elementaranalyse, Esterzahl, IR.

b) Berechnet aus Äthergehalt.

c) Dampfdruckosmometer; in CHCl₃/37°C ($\bar{M}_n < 3000$), in Chlorbenzol/65°C ($\bar{M}_n > 3000$).

d) 1,4 DO/BSA (0,5/1,0).

Tabelle 5. Copolymerisation von Dicarbonsäureanhydriden mit Tetrahydrofuran (1/1), 3 Mol-% PF₅·THF/120°C Badtemperatur/60 Minuten¹⁵

Ringanhydrid	Gesamtumsatz (Gew.-%)	Äthergehalt ^{a)} (Mol.-%)	Ätherumsatz ^{b)} (%)	Anhydridumsatz ^{b)} (%)	\bar{M}_n ^{c)}
BSA	89,2	16,2	98,5	82,5	5900
HHPSA	69,5	26,5	84,7	62,7	8270
MSA	21,6	44,5	29,1	16,0	
PSA ^{d)}	14,1	63,0	24,5	9,0	1950

a) $[\text{Mole Äther}/(\text{Mole Äther} + \text{Mole Diester})] \times 100$; Elementaranalyse, Esterzahl, IR.

b) Berechnet aus Äthergehalt.

c) Dampfdruckosmometer; in CHCl₃/37°C ($\bar{M}_n < 3000$), in Chlorbenzol/65°C ($\bar{M}_n > 3000$).

d) Versuchstemperatur 130°C.

Als kationische Initiatoren werden vor allem Lewis-Säuren (BF_3 -Ätherat, SbCl_5 , SnCl_4 , PF_5 u. a.), zum Teil in Kombination mit Cokatalysatoren, wie *t*-Butylchlorid, Acetylchlorid oder Epoxiden, eingesetzt. Als weitere wirksame Klasse von kationischen Initiatoren dienen Oxoniumsalze, wie z. B. Triäthylxoniumfluoroborat oder ein von Hoene^{34, 39} beschriebenes THF-Dioxoniumsalz [siehe Gl. (v)]; ferner Perchlorsäure, Pyrosulfurylfluorid und Trifluormethansulfonsäureanhydrid³² oder Fluor- bzw. Trifluormethansulfonsäureester³³.

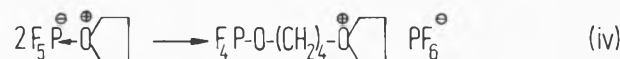
Die Reaktion zwischen Dicarbonsäureanhydrid und Ringäther wird im allgemeinen oberhalb der Ceiling-Temperatur des Ringäthers durchgeführt, d. h. bei der THF-Copolymerisation in Substanz bei einer Badtemperatur von 120°C^{15, 16} oder z. B. in 1,2-Dichloräthan (DCE)-Lösung bei 20 bis 80°C¹⁷⁻¹⁹.

Auch bei der kationisch initiierten Copolymerisation können statt der normalerweise verwendeten bifunktionalen zyklischen Monomeren Reaktionspartner mit höherer Funktionalität eingesetzt werden. So lassen sich z. B. durch Umsetzung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit THF unter der Wirkung von Lewis-Säuren vernetzte Filme mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen²³.

Reaktionsverlauf der kationischen Copolymerisation und chemische Konstitution der Polymeren

Am Beispiel der THF-Copolymerisation wurde die kationische Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern ausführlicher untersucht¹⁷⁻¹⁹. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse einiger Versuche zur Copolymerisation von THF mit BSA in Lösung unter Variation der Ausgangs-Monomerkonzentration mit PF_5 als Initiator zusammengestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß die eingesetzte THF-Konzentration einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, während die Anhydridkonzentration nur eine geringe Wirkung zeigt. Bei der Polymerisation von Ringäthern mit Lewis-Säuren konnten allerdings von verschiedenen Autoren Induktionsperioden beobachtet werden³⁵⁻³⁸, die auf eine langsame Bildung der initiierenden Spezies aus dem Ad-

dukt von Lewis-Säure und Ringäther hinweisen. Meerwein¹³, Lyudvig et al.³⁸ sowie Gorin et al.³⁸ postulierten hierfür die Bildung eines sogenannten Autokomplexes [Gl. (iv)].



Ohne Kenntnis der Natur dieser vorgeschalteten Reaktion wurden kinetische Untersuchungen am System THF/BSA mit PF_5 daher so durchgeführt, daß vor Zugabe des Anhydrids z. B. THF mit PF_5 etwa 30 Minuten bei 50°C behandelt und erst nach Depolymerisation des gebildeten Polyäthers durch Verdünnen mit Lösungsmittel und gleichzeitiger Temperaturerhöhung die Copolymerisation gestartet wurde, die dann ohne Induktionsperiode abläuft¹⁷. Zur Aufklärung der Natur der aktiven Spezies bei der THF-Polymerisation mit PF_5 sind in letzter Zeit vor allem ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Untersuchungen durchgeführt worden^{34, 39, 40}. Mit Sicherheit ist danach bewiesen, daß die aktive Spezies ein Oxoniumhexafluorophosphat ist. Hoene^{34, 39} konnte dabei zudem ein THF-Dioxoniumsalz [Gl. (v), (vi)] isolieren, welches sich als ausgezeichneter Polymerisationsinitiator ohne Induktionsperiode, auch für die Copolymerisation von THF mit zyklischen Anhydriden, erwies^{18, 19, 34, 39}.



Durch Zusatz von THF zu einem ausreagierten Copolymerisationsansatz von THF mit BSA und Beobachtung einer Zunahme des Molekulargewichtes und des Äthergehaltes der entstehenden Produkte konnte auch für die kationische Copolymerisation der Lebendcharakter der Polymermoleküle nachgewiesen werden⁴¹.

Bei der ringöffnenden kationischen Copolymerisation von zyklischen Anhydriden mit Ringäthern unterliegt der Homopolymerisationsschritt des Ringäthers in einer

Tabelle 6. Copolymerisationsreaktion THF/BSA in Dichloräthan (DCE) bei 80°C mit verschiedenen Ausgangs-Monomerkonzentrationen. Initiatormenge: 2 mMol PF_5 . Lösungsmittel: 99,0 g = 1,0 Mol DCE. Reaktionstemperatur: 80 ± 0,2°C. Reaktionszeit: 2 Std.¹⁷

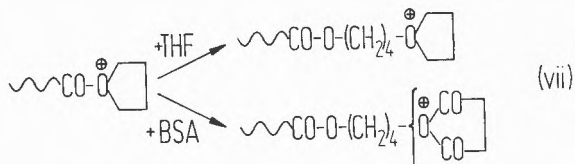
THF (Mol)	BSA (Mol)	Vol. a) (ml)	[THF] ₀ (Mol/l)	[BSA] ₀ (Mol/l)	g Polymeres b) 2 Stunden	Umsatz nach 2 Stunden (Gew.-% c)
0,1	0,1	97	1,03	1,03	3,4	19,8
0,15	0,1	102	1,48	0,98	4,9	23,6
0,2	0,1	106	1,89	0,95	6,6	27,1
0,4	0,1	121	3,30	0,83	10,3	26,5
0,2	0,05	100	2,00	0,50	6,5	33,6
0,2	0,2	114	1,75	1,75	6,9	20,0

a) Volumen des Reaktionsgemisches bei 60°C.

b) Zum Teil Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

c) Bezogen auf die Summe der Gewichte des eingesetzten THF und BSA.

Reihe von Fällen, so z.B. bei THF, den Bedingungen der Gleichgewichtspolymerisation. Oberhalb der Ceiling-Temperatur des Ringäthers ist daher die Anlagerung, z.B. von THF an ein wachsendes Alkyltetramethylenoxoniumion statistisch unwahrscheinlich, während an ein wachsendes Acyltetramethylenoxoniumion [Gl. (vii)] sowohl THF als auch Anhydrid in konkurrierenden Schritten angelagert werden können, deren Wahrscheinlichkeit von der chemischen Konstitution der einzelnen Comonomeren abhängt.



Der Anteil an Äthergruppierungen im Reaktionsprodukt sollte daher bei der Copolymerisation oberhalb der Ceiling-Temperatur ein Maß für die relative Reaktivität der Comonomeren darstellen. Entsprechende Untersuchungen über den chemischen Aufbau von Copolymeren wurden am System THF/BSA durch verseifenden Abbau und Bestimmung der zuvor reacylierten Diol-Spaltprodukte ausgeführt¹⁷. Bei einer ebenfalls untersuchten Modellreaktion von THF mit Acetanhydrid (ESA), deren Reaktionsverlauf in Abb. 5 dargestellt ist, wird durch Verwendung des offenkettigen Anhydrids gegenüber der Copolymerisationsreaktion nur die molekulare, nicht aber die kinetische Kette beeinträchtigt. Die bei Copolymeren erst nach Abbau anfallenden Oligo-äther-Diacetatgemische [Gl. (viii)] können daher bei der Modellreaktion auf direktem Weg erhalten werden.

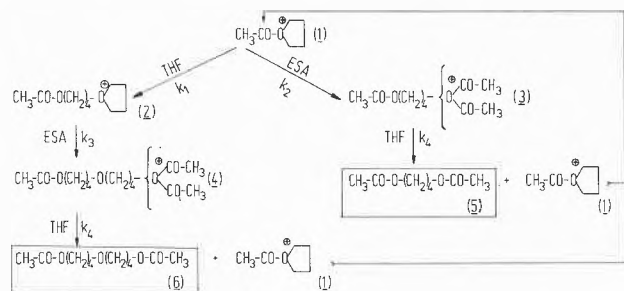
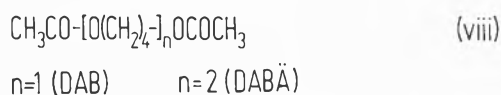


Abb. 5. Reaktionsschema der kationischen Modellreaktion THF/ESA¹⁷



Die für Reaktionen von THF mit BSA bzw. mit ESA bei 80 °C in Lösung nach dieser Methode erhaltenen Daten (Abb. 6) ergaben höhere Ätheranteile für die Modellreaktion mit ESA als für die Copolymerisation mit BSA¹⁷.

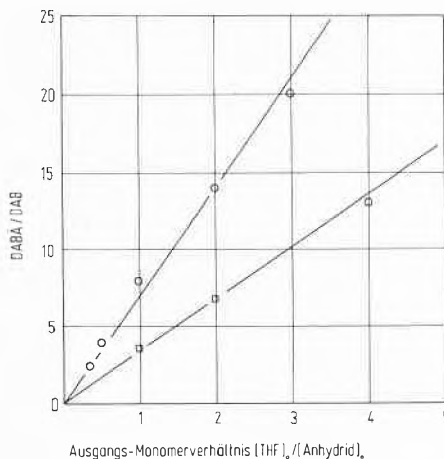
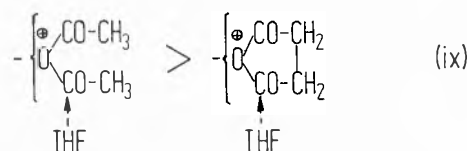
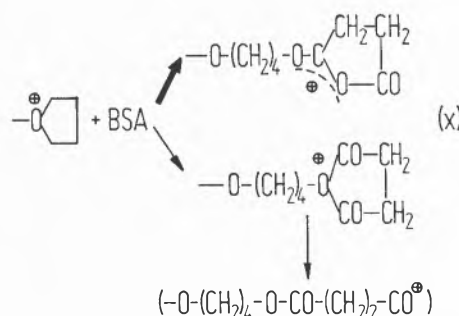


Abb. 6. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Ausgangs-Monomerverhältnis bei 80 °C in DCE; THF/ESA (●) bzw. THF/BSA (▲)¹⁷

Gleichzeitig wurden für die Modellreaktionen bei 80 °C in Lösung deutlich höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten beobachtet als für die Copolymerisation mit BSA. Bei diesen erhöhten Temperaturen scheint die Reaktion unabhängig von der Anhydridkonzentration und nach der ersten Ordnung von der Ringätherkonzentration abzulaufen, so daß die Weiterreaktion der aktivierten Anhydride [Gl. (ix)] als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion angesehen wurde¹⁷.



Untersuchungen über die kationische Copolymerisation von THF mit verschiedenen Anhydriden oberhalb T_c bei 20 °C in Lösung^{18, 19} zeigten jedoch, daß die Reaktion mindestens unter diesen Bedingungen unabhängig ist von der THF-Konzentration und wahrscheinlich nach der ersten Ordnung von der Anhydridkonzentration abläuft²³. Danach müßte der Alkylierungsschritt des Anhydrids durch das wachsende Oxoniumion [Gl. (x)] die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bestimmen. Die Alkylierung von Anhydriden findet zwar aufgrund von H-NMR-Untersuchungen^{18, 48} bevorzugt am Carbonyl-



sauerstoff statt. Andererseits läßt sich die weitere Anlagerung eines Ringäthers unter Bildung der Estergruppierung leichter aus der am Brückensauerstoff alkylierten Form verstehen, was schließlich auch die Existenz eines langsamen Teilschrittes erklären würde.

Ferner ist es nicht völlig auszuschließen, daß das alkylierte Anhydrid nicht direkt mit einem Ringäther in Reaktion tritt, sondern unter Ringöffnung in ein Carboxoniumion [Gl. (x)] übergeht. Yamashita et al.^{29, 42, 43} konnten nämlich zeigen, daß die Polymerisation von Vinylverbindungen nicht durch Oxoniumionen ausgelöst werden kann. Bei Copolymerisationsversuchen von Adipinsäureanhydrid (ASA) mit Styrol wurden jedoch Copolymere mit Styrolblöcken, Ester- und Ketogruppen erhalten¹⁸, die auf eine intermediäre Bildung von Carboxoniumionen hinweisen.

Aus dem Vergleich der Copolymerisationsgeschwindigkeiten von THF mit verschiedenen zyklischen Anhydriden bei 20°C in Lösung konnten interessante Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität der Monomeren abgelesen werden^{18, 19}: Die Geschwindigkeitskonstante des THF-Verbrauchs ist umgekehrt proportional der Wellenzahl der Carbonyl-Valenzschwingung der Anhydride (Abb. 7). Parallel hierzu ergaben HNMR-Untersuchungen, daß die Verschiebung der Protonensignale von CHCl₃ in Gegenwart von Anhydriden mit abnehmender Carbonylschwingungsfrequenz zunimmt⁴⁷.

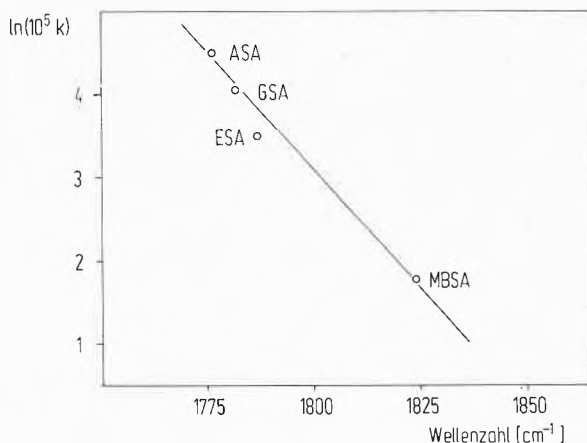


Abb. 7. Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der kationischen Copolymerisation von THF mit zyklischen Anhydriden und der Carbonylabsorptionsfrequenz^{18, 19}

Die Copolymerisationsgeschwindigkeit nimmt also mit steigender Basizität des Anhydridcarbonyl-Sauerstoffes zu. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Yamashita et al.⁴⁴⁻⁴⁶, die bei der kationischen Copolymerisation von Ringäthern und zyklischen Formalen bzw. Lactonen ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den Strukturdaten der Monomeren (Basizität) und der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen konnten.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Weinschenk, *Chem.-Ztg.* 29 (1905) 1311.
- 2 Brit. Pat. 500300 (1939) Henkel; US Pat. 2822350 (1958) Firestone; US Pat. 2966479 (1960) Shell.
- 3 W. Fisch und W. Hofmann, *J. Polymer Sci.* 12 (1954) 497; W. Fisch, W. Hofmann und J. Koskikallio, *J. Appl. Chem.* 1956, 429, *Chem. & Ind.* 1956, 756.
- 4 E. Schwenk, Dissertation, Stuttgart 1957.
- 5 R. F. Fischer, *J. Polymer Sci.* 44 (1960) 155; *Ind. Engng. Chem.* 52 (1960) 321.
- 6 E. Schwenk, K. Culbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 53.
- 7 A. Hilt, J. Trivedi und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 89 (1965) 177.
- 8 A. Hilt und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 92 (1966) 55.
- 9 A. Hilt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 101 (1967) 246, Teil I.
- 10 W. M. Posika, *J. Polymer Sci. A* 3 (1965) 4287.
- 11 Y. Tanaka und H. Kakiuchi, *J. Macromol. Chem.* 1 (1966) 307.
- 12 P. R. Austin und O. W. Cass, US Pat. 2811512 (1957) DuPont.
- 13 H. Meerwein, *Angew. Chem.* 72 (1960) 927.
- 14 A. Ishigaki, T. Shono und Y. Hachihama, *Makromol. Chem.* 79 (1964) 170.
- 15 J. Habermeier, K.-H. Reichert und K. Hamann, *J. Polymer Sci. C* 16 (1967) 2131. J. Habermeier, Dissertation, Stuttgart 1967.
- 16 A. Hilt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *Makromol. Chem.* 101 (1967) 246, Teil II.
- 17 W. Öchsner und K.-H. Reichert, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 1.
- 18 G. Berner, Dissertation, Stuttgart 1973.
- 19 G. Berner und K.-H. W. Reichert, 1. International Symposium on Polymerisation of Heterocycles, Warschau, Juni 1975, *Preprints*, S. 98.
- 20 R. J. Kern und J. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6.
- 21 T. Tsuruta, K. Matsuura und S. Inoue, *Makromol. Chem.* 75 (1964) 211. K. Matsuura, T. Tsuruta, Y. Terada und S. Inoue, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 258.
- 22 H. L. Hsieh, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 7 (1973) 1525.
- 23 K.-H. W. Reichert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 A. Hilt, K. Hamann und S. Keifer, D. B. Pat.-Anm. P 1570 411.7, Dez. 1965 (Chemische Werke Hüls AG).
- 25 K. Nollen, V. Kaden und K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* 6 (1969) 1.
- 26 R. Kroker und K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* 13 (1970) 1.
- 27 H.-G. Raven, Dissertation, Stuttgart 1972.
- 28 a) Fabrik van Chemische Producten Vandelingenplaat N.V., Belg. Pat. 612000 (1962). b) S. Burckhardt, K.-H. Reichert und K. Hamann, *J. Polymer Sci. A-1*, 4 (1966) 1245.
- 29 T. Tsuda und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 304. T. Tsuda, T. Shimizu und Y. Yamashita, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 2145.
- 30 S. Aoki, T. Otsu und M. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 1958.
- 31 T. Tsuda, T. Nomura und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 301.
- 32 S. Smith und A. J. Hubin, *ACS Polymer Preprints* 13/1 (1972) 66.
- 33 K. Matyjaszewski, P. Kubisa und S. Penezek, *J. Polymer Sci. Chem.* 13 (1975) 763.
- 34 R. Hoene, Dissertation, Stuttgart 1971.
- 35 R. Hoene und K.-H. W. Reichert, *Makromol. Chem.* 168 (1973) 145.
- 36 E. B. Lyudvig, B. A. Rozenberg, T. M. Zvereva, A. R. Gantmakher und S. S. Medvedev, *Polymer Sci. USSR* 7 (1965) 296.
- 37 D. Sims, *Makromol. Chem.* 98 (1966) 235.

- 38 S. Gorin, L. Monnerie und J. Laforest, *Bull. Soc. Chim. France* 5 (1967) 1265.
- 39 R. Hoene und K.-H. W. Reichert, *Makromol. Chem.*, eingereicht September 1975.
- 40 F. Andruzzi, A. Pescia und G. Ceccarelli, *Makromol. Chem.* 176 (1975) 977.
- 41 J. Habermeier, Dissertation, Stuttgart 1967, S. 110.
- 42 Y. Yamashita, K. Umehara, K. Ito und T. Tsuda, *J. Polymer Sci. B 4* (1966) 241.
- 43 K. Ito, T. Inoue und Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* 117 (1968) 279.
- 44 S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, Y. Yamashita und Y. Ishii, *J. Polymer Sci. B 2* (1964) 549. S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, Y. Yamashita und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi]* 67 (1964) 1236.
- 45 M. Okada, N. Takikawa, S. Iwatsuki, Y. Yamashita und Y. Ishii, *Makromol. Chem.* 82 (1965) 16.
- 46 Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada und S. Iwatsuki, *J. Polymer Sci. A-1* 4 (1966) 2121.
- 47 G. Reichert, Diplomarbeit, Stuttgart 1974.
- 48 W. Ihl, Diplomarbeit, Stuttgart 1974.

Abkürzungen

ASA	=	Adipinsäureanhydrid (monomer)
BSA	=	Bernsteinsäureanhydrid
CuPc	=	Kupferphthalocyanin
DAB	=	1,4-Diacetoxybutan
DABA	=	4,4'-Diacetoxybutyläther
DCE	=	1,2-Dichloräthan
1,4 DO	=	1,4-Dioxan
EGC	=	Äthylenglykolkarbonat
ESA	=	Essigsäureanhydrid
Glyme	=	Zyklischer Polyäther
GSA	=	Glutarsäureanhydrid
HHPSA	=	cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid
MBSA	=	Methylbernsteinsäureanhydrid
MSA	=	Maleinsäureanhydrid
2 MTHF	=	2-Methyltetrahydrofuran
3 MTHF	=	3-Methyltetrahydrofuran
OCHP	=	Oxacycloheptan (Oxepan)
OCHX	=	Oxacyclohexan (Oxan)
PSA	=	Phthalsäureanhydrid
THF	=	Tetrahydrofuran