

458. H. Staudinger und W. Frost: Über hochpolymere Verbindungen, 129. Mitteil.¹⁾: Über die Polymerisation als Kettenreaktion²⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 15. November 1935.)

Da das Werden, Wachsen und Vergehen in der lebenden Natur mit dem Entstehen, den Umsetzungen und der Zersetzung von organischen Verbindungen verknüpft ist, so kann die ungeheure Mannigfaltigkeit des Lebendigen nur verstanden werden, wenn die wesentlichen Naturprodukte sehr hochmolekular sind und somit in unendlicher Mannigfaltigkeit auftreten und eine unbegrenzte Zahl von Reaktionen zeigen können. Der hochmolekulare Bau der Naturprodukte konnte in den letzten Jahren am Beispiel des Kautschuks und der Cellulose nachgewiesen werden. Diese Stoffe sind aus Makromolekülen vom Molekulargewicht 100000 und mehr aufgebaut; diese Makromoleküle weisen das gleiche Bauprinzip wie die gewöhnlichen Moleküle auf, besitzen aber 100—1000-mal mehr Atome als diese. Dieser makro-molekulare Bau ist auch beim Eiweiß wahrscheinlich, aber noch nicht streng bewiesen.

Wie sich die hochmolekularen Stoffe in der Natur bilden, ist dabei unbekannt. Durch die üblichen Synthesen, wie z. B. die Kondensation von niedermolekularen Stoffen, können im Laboratorium in der Regel keine sehr hochmolekularen Produkte eu-kolloiden Charakters erhalten werden. Allerdings haben die Arbeiten von Carothers³⁾ gezeigt, daß durch Polykondensationen zwischen Glykol und mehrbasischen Säuren Produkte von recht hohem Molekulargewicht erhalten werden können. Die so gewonnenen polymeren Produkte besitzen aber nur ein Molekulargewicht von 20000—30000, sind also Meso-kolloide, die ein 5—10-mal kleineres Molekulargewicht als viele eu-kolloiden Naturprodukte haben. Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Phenol- oder Harnstoff erfolgen Polykondensationsreaktionen, die zu sehr hochmolekularen Produkten mit 3-dimensionalen Makromolekülen führen, welche unlöslich sind. Die hochmolekularen Naturprodukte wie Kautschuk und Cellulose enthalten aber nicht 3-dimensionale Makromoleküle, sondern Faden-Moleküle von sehr großer Länge, und es war eine wichtige Frage, ob und wie man derartige Faden-Moleküle im Laboratorium herstellen kann.

¹⁾ 128. Mitteilung voranstehend.

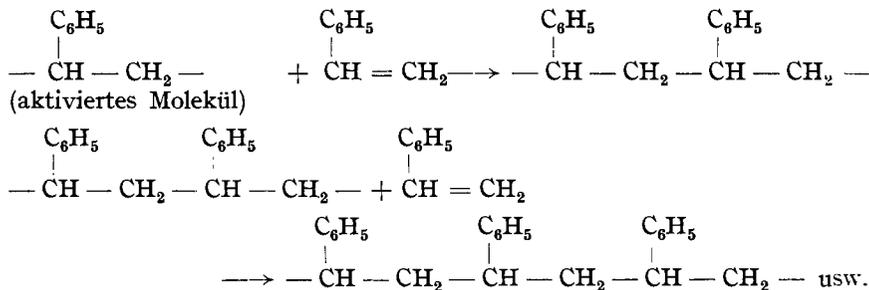
²⁾ Die nachstehende Arbeit wurde im Jahre 1929 im hiesigen Laboratorium ausgeführt, konnte aber damals nicht weitergeführt werden, da der eine von uns seine Tätigkeit abbrechen mußte. Das Resultat der Arbeit, das die Polymerisation als eine Kettenreaktion darstellt, ist schon mehrfach in früheren Arbeiten erwähnt worden, so z. B. in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose. (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 149, 255, 289; ferner H. Staudinger u. H. W. Köhlschütter, B. **64**, 2093 [1931]; H. Staudinger, B. **53**, 1082 [1920]. Wenn auch die Versuche nicht weiter geführt werden konnten, so möchten wir doch hier unsere früheren Resultate kurz mitteilen, da jetzt von anderer Seite das Problem mehrfach aufgegriffen wird; vergl. z. B. G. Gee u. E. K. Rideal, Transact. Faraday Soc. **31**, 969 [1935]; ferner H. Dostal u. H. Mark, Ztschr. physikal. Chem. (B) **29**, 299 [1935]; ferner die demnächst erscheinende Abhandlung von H. Staudinger auf dem Faraday-Kongreß in Cambridge, Sept. 1935 in den Transact. Faraday Soc. Januar-Heft 1936.

³⁾ W. H. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2548 [1929].

Über die Polymerisation als Ketten-Reaktion.

Die Herstellung von sehr langen Faden-Molekülen ist bisher nur durch eine besondere Reaktion möglich, die sich von den gewöhnlichen Umsetzungen bei niedermolekularen Verbindungen unterscheidet. Es ist dies die Polymerisation ungesättigter Verbindungen, wie z. B. Styrol, Vinylacetat, Acrylsäure, Acrylsäure-ester⁴⁾ usw. Die so erhaltenen synthetischen Polymerisationsprodukte besitzen ungefähr gleiche Molekülgröße, wie die hochmolekularen Naturprodukte, haben also wie diese eu-kolloiden Charakter; sie zeigen auch ähnliche physikalische Eigenschaften, also ähnliche Zähigkeit, Festigkeit, Elastizität, wie letztere und ein gleiches Verhalten ihrer kolloiden Lösungen.

Die Polymerisation der Monomeren zu den Polymeren erfolgt dabei durch eine Ketten-Reaktion, die mit den Ketten-Reaktionen in der anorganischen Chemie verglichen werden kann. Es wird, wie schon früher ausgeführt⁵⁾, durch Licht, Wärme oder einen Katalysator ein Molekül des ungesättigten Stoffes aktiviert, alsdann erfolgt die Anlagerung von weiteren ungesättigten Molekülen an dieses aktivierte Molekül, wobei größere Moleküle mit aktiven Stellen entstehen. Diese aktiven Stellen in den Molekülen, die gewissermaßen mit einem 3-wertigen Kohlenstoffatom am Ende der entstehenden Kette verglichen werden können, geben infolge ihrer Reaktionsfähigkeit Anlaß zu der Bildung enorm großer faden-förmiger⁶⁾ Moleküle; denn auch sehr lange Ketten sind an ihren aktiven Stellen noch immer so reaktionsfähig, daß sie ungesättigte Moleküle anlagern können:



Diese Ketten-Reaktion findet schließlich dadurch ein Ende, daß die aktiven Stellen am Ende der Faden-Moleküle durch eine Sekundärreaktion verschwinden. Über die Art der Abbruch-Reaktion ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Um die Bildung der Hochpolymeren zu erklären, wurde von anderen Autoren⁷⁾ angenommen, daß die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen einen Poly-kondensationsprozeß darstellt, also derart verläuft, daß sich ein

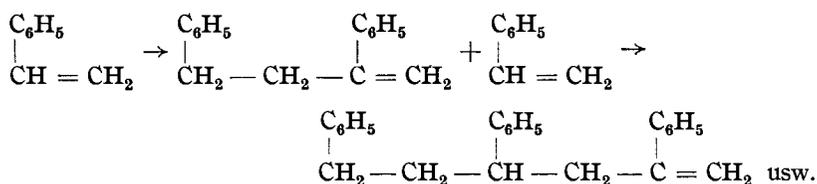
⁴⁾ Auch Mischungen ungesättigter Verbindungen können sehr hochmolekulare Misch-polymerisate liefern.

⁵⁾ Buch, S. 149, 255, 289; vergl. auch B. 53, 1082 [1920].

⁶⁾ Wie aber in der 126. Mitteilung (S. 2320 ff.) gezeigt ist, können infolge bisher noch unbekannter Sekundärreaktionen Verzweigungen in den Makro-molekülen eintreten.

⁷⁾ G. S. Whitby u. M. Katz, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1160 [1928]; ferner W. Gallay, Kolloid-Ztschr. 57, 2 [1931].

ungesättigtes Molekül unter Wasserstoff-Wanderung an ein anderes anlagert. Wenn man den Polymerisationsprozeß so betrachtet, so müßte die Bildung der Hochmolekularen über eine Reihe von isolierbaren Zwischenprodukten führen⁸⁾, die zwar so ungesättigt sind, daß sie immer noch mit neuen ungesättigten Molekülen reagieren können, die aber jedes einzelne für sich existenzfähig sein müßten:



Stellt die Polymerisation dagegen eine Ketten-Reaktion dar, so führt der Polymerisationsprozeß in einem Zug von dem — so lange es nicht angeregt ist — stabilen Styrol-Molekül über die infolge ihrer Unbeständigkeit nicht isolierbaren Zwischenstufen zum hochmolekularen stabilen Makro-molekül. Für die letztere Auffassung sprechen folgende Beobachtungen:

Bei der Polymerisation der monomeren Acrylsäure entstehen keine Zwischenprodukte; es bildet sich sofort ein eu-kolloides Endprodukt. Dieses ist hier leicht nachzuweisen, denn die Poly-acrylsäure ist in der monomeren Säure unlöslich und scheidet sich aus. Die am Anfang der Reaktion ausgeschiedenen Polymerisate haben die gleichen Eigenschaften wie die am Ende gebildeten. In der flüssigen monomeren Säure sind dabei keine niederen Polymerisationsprodukte nachweisbar.

Anders verläuft äußerlich die Polymerisation des Styrols⁹⁾. Dieses wird beim Stehen oder Erwärmen dickflüssig, erstarrt schließlich zu einer Gallerte und geht dann in das feste Polymerisationsprodukt über. Wie schon H. Stobbe und G. Posnjak¹⁰⁾ nachgewiesen haben, sind diese kolloiden Lösungen nicht etwa Zwischenprodukte der Polymerisation, sondern Lösungen von Poly-styrol in dem monomeren Produkt; die hohe Viscosität dieser Lösungen ist durch die Länge der Makro-moleküle bedingt. Um nun zu untersuchen, ob hier keine niedermolekularen Zwischenprodukte entstehen, wurde feines Styrol unter Luft-Ausschluß bei 60^o und 100^o polymerisiert; nach verschieden langer Polymerisations-Dauer wurden dann Proben entnommen, aus denen das gebildete Poly-styrol isoliert wurde. Diese Menge wurde teils gravimetrisch bestimmt, teils durch Titration des unpolymerisierten Styrols mit Brom¹¹⁾. Es wurde dann weiter die spez. Viscosität von 1-proz. Lösungen

⁸⁾ Im Falle der Styrol-Polymerisation wird die erste Auffassung dadurch widerlegt, daß dimeres und trimeres Styrol kein monomeres Styrol unter Bildung von höhermolekularen Produkten anlagern; vergl. H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. **517**, 41 [1935].

⁹⁾ Die beiden Polymerisations Prozesse, nämlich der der Acrylsäure und des Styrols, sind äußerlich sehr verschieden. Dies beruht aber nur darauf, daß in dem einen Fall das Polymere im Monomeren löslich, im anderen Fall unlöslich ist; vergl. dazu H. Staudinger, B. **53**, 1081 [1920]. ¹⁰⁾ H. Stobbe u. G. Posnjak, A. **371**, 259 [1909].

¹¹⁾ Die Viscositäts-Messungen wurden hier in 1-proz. Lösungen ausgeführt, weil bei Produkten verschiedenen Molekulargewichts die Unterschiede in der Viscosität konzentrierter Lösungen erheblicher sind als in verdünnter.

der Poly-styrole ermittelt mit dem Ergebnis, daß sich sowohl am Anfang wie am Ende der Polymerisation Poly-styrole annähernd gleicher Viscosität, also gleichen Polymerisationsgrades, bilden, wie die Tabellen 1—3 zeigen.

Tabelle 1.

Polymerisation bei 100°. Poly-styrolgehalts-Bestimmung der Lösung durch Titration mit Brom. Viscosimetr. Mol.-Gew.¹²⁾ des Poly-styrols 120000.

Erhitzungs-Dauer in Stdn.	Gebildetes Poly-styrol in %	η_r einer 1-proz. Toluol-Lösung
12	23.8	4.10
24	48.2	3.62
36	69.0	3.90
240	100.0	4.22

Tabelle 2.

Polymerisation bei 100°, Gehalt der Lösung an Poly-styrol gravimetrisch bestimmt. Viscosimetr. Mol.-Gew. des Poly-styrols 120000.

Erhitzungs-Dauer in Stdn.	Gebildetes Poly-styrol in %	η_r einer 1-proz. Toluol-Lösung
12	19.4	3.82
25	40.6	3.91
240	96.0	4.22

Tabelle 3.

Polymerisation bei 60°. Gehalt der Lösung an Poly-styrol gravimetrisch bestimmt. Viscosimetr. Mol.-Gew. 220000.

Erhitzungs-Dauer in Tagen	Gebildetes Poly-styrol in %	η_r einer 1-proz. Toluol-Lösung
6	10.7	7.78
20.5	41.2	7.61
35	74.3	7.85
175	92.1	8.14

Die obigen Messungen zeigen also, daß auch bei der Polymerisation des Styrols am Anfang der Reaktion Makro-moleküle der gleichen Länge entstehen, wie an ihrem Ende, ein Ergebnis, das nur durch die Ketten-Polymerisation zu erklären ist.

Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Kettenlänge.

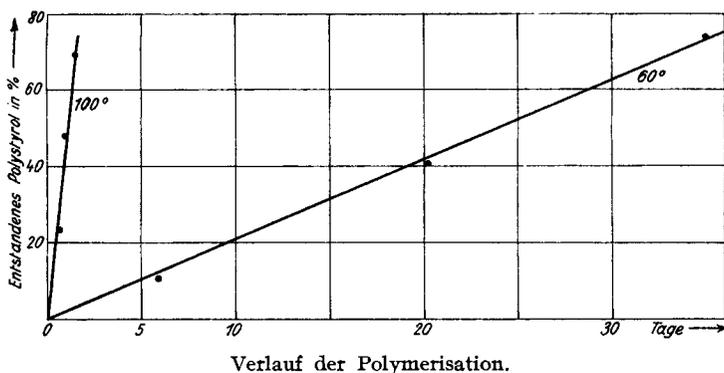
Die Geschwindigkeit des gesamten Polymerisations-Verlaufes hängt dabei von drei Faktoren ab¹³⁾, nämlich 1. von der Aktivierungsgeschwindigkeit, 2. der Geschwindigkeit des Wachstums-Prozesses und 3. der Geschwindigkeit der Abbruch-Reaktionen, die zu reaktions-unfähigen Stellen am Ende der gebildeten Faden-Moleküle führen. Aus den obigen Versuchen

¹²⁾ Als viscosimetrisches Molekulargewicht wird das aus Viscositäts-Messungen errechnete bezeichnet, welches die Kettenlänge charakterisiert.

¹³⁾ vergl. G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **30**, 379 [1935].

läßt sich schließen, daß Reaktion 2, der Wachstums-Prozeß im Vergleich zu den Reaktionen 1 und 3 sehr rasch verläuft; nur dadurch ist es verständlich, daß am Anfang der Reaktion Moleküle der gleichen Kettenlänge entstehen wie am Ende der Reaktion. Die Geschwindigkeit der Polymerisation wird also nur durch die Geschwindigkeit der Aktivierung bedingt. Die größere Polymerisationsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur, die aus der graphischen Darstellung hervorgeht, wie auch aus zahlreichen früheren Versuchen, ist daher durch die größere Aktivierungsgeschwindigkeit der Styrol-Moleküle bei höherer Temperatur bedingt. Dabei wird mit der Ak-

Graphische Darstellung.



tivierungsgeschwindigkeit (Reaktion 1) auch die Geschwindigkeit der Abbruch-Reaktion (Reaktion 3) bei Temperatur-Steigerung erhöht. Wie weit auch die Geschwindigkeit der Reaktion 2 dabei erhöht wird, läßt sich nicht entscheiden. Ein rascherer Verlauf der Reaktion 2 müßte ketten-verlängernd wirken. Bei der Polymerisation von reinem Styrol¹⁴⁾ bilden sich aber bei höherer Temperatur Poly-styrole von niedrigerem Molekulargewicht als bei tieferer¹⁵⁾

Durch Katalysatoren, wie Peroxyde, oder Zinntetrachlorid und ähnliche reaktionsfähige Metallhalogenide, läßt sich die Geschwindigkeit der Polymerisation des Styrols, wie von zahlreichen anderen ungesättigten Verbindungen erhöhen. Es wird also die Aktivierung des Monomeren (Reaktion 1) dadurch begünstigt, zugleich wird aber auch in der Regel die Abbruch-Reaktion 3 beschleunigt. Deshalb werden bei rascher Polymerisation durch Zusatz von Katalysatoren meistens polymere Produkte geringeren Polymerisationsgrades erhalten, als bei langsamer Polymerisation ohne Katalysatoren. Notwendig ist dieser Zusammenhang nicht, denn es können natürlich auch Katalysatoren gefunden werden, die nur die Reaktion 1 katalysieren, nicht aber Reaktion 3. Solche Katalysatoren führen dann bei rascher Polymerisation zu sehr hochpolymeren Produkten.

¹⁴⁾ Es ist sehr schwer zu beurteilen, ob ein Präparat wirklich rein ist, denn bei Luft-Zutritt können sich Spuren von Peroxyd bilden, die die Polymerisation katalysieren, z. B. die Polymerisation von Vinylacetat: H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. 488, 32 [1931].

¹⁵⁾ vergl. auch die früheren Versuche auf diesem Gebiet: H. Staudinger u. Mitarbeiter, B. 62, 241 [1929]; H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2921 [1929].

Da die hochmolekularen eu-kolloiden Produkte für die meisten technischen Verwendungs-Zwecke wertvollere Eigenschaften haben als die niedermolekularen hemi-kolloiden, so ist es ein wichtiges Problem, nur die Reaktion 1 anzuregen, ohne die Reaktion 3 zu beschleunigen. Dieses ist vor allem möglich, wenn man in Wasser unlösliche ungesättigte Verbindungen, wie Styrol, Vinylacetat, in sehr feinen Tröpfchen, z. B. in einer Seifen-Lösung, emulgiert und diese dann polymerisiert. Unter diesen Bedingungen verläuft die Polymerisation schon bei tiefer Temperatur sehr rasch und führt zu hochmolekularen Produkten eu-kolloiden Charakters¹⁶⁾. Der rasche Verlauf derartiger Emulsions-Polymerisationen ist darauf zurückzuführen, daß in der Emulsion an der Oberfläche der kugelförmigen Kolloidteilchen viele aktive Stellen erzeugt werden, und daß so die Geschwindigkeit der Reaktion 1 stark erhöht wird. Die Emulsions-Polymerisation verläuft deshalb umso besser, je größer die Oberfläche, also je kleiner der Durchmesser der Kolloidteilchen des monomeren Stoffes ist, also je intensiver der monomere Stoff emulgiert ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann weiter durch Zusatz von Katalysatoren in wäßriger Phase vergrößert werden. Da hierbei im Innern der Tröpfchen kein Katalysator vorhanden ist, der die Abbruch-Reaktion beschleunigt, so verläuft die Reaktion 3 nur ungefähr so rasch wie bei der Polymerisation von reinem Styrol bei gleicher Temperatur. Infolge der starken Beschleunigung der Reaktion 1 können daher bei dieser Polymerisationsart bei raschem Polymerisationsverlauf bei tiefer Temperatur sehr hochmolekulare eu-kolloide Polymerisate erhalten werden.

Aus dem Verlauf der Polymerisations-Reaktion, der durch obige graphische Darstellung angegeben wird, könnte man schließen, daß einfache Zusammenhänge zwischen der Polymerisationsdauer und der Menge des gebildeten Polymerisates bestehen, denn die Reaktion ist scheinbar 0. Ordnung. Wahrscheinlich sind aber die Verhältnisse auf diesem Gebiet komplizierter. Dieses zeigt sich schon daran, daß nach den Arbeiten von H. Stobbe und G. Posnjak¹⁷⁾ die Polymerisations-Reaktion autokatalytisch beschleunigt werden kann. Derartige Autokatalysen beobachtet man bei sehr vielen Polymerisationsprozessen, z. B. bei Acrylsäure und Acrylsäure-estern; diese Produkte können wochenlang unverändert stehen, um plötzlich explosionsartig zu polymerisieren¹⁸⁾. Da die Technik heute große Mengen ungesättigter Verbindungen polymerisiert, so ist die genaue Untersuchung derartiger Vorgänge von der größten Bedeutung.

Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Werke Ludwigshafen und Uerdingen, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit bestens.

¹⁶⁾ H. Staudinger u. E. Husemann, B. **68**, 1691 [1935].

¹⁷⁾ H. Stobbe u. G. Posnjak, A. **371**, 274 [1909].

¹⁸⁾ So beobachtete W. Kern z. B. im hiesigen Laboratorium, daß 200 ccm besonders gut gereinigter Acrylsäure, die in einer dunklen Flasche aufbewahrt wurde, plötzlich und dazu an einem kühlen Tag so heftig polymerisierte, daß die Flasche dabei völlig zertrümmert wurde.