

Über die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei Mischpolymerisationen.

Von

H. Mark, korr. M. d. Österr. Akad. d. Wiss.*

Institute of Polymer Research; Polytechnic Institute of Brooklyn;
Brooklyn, N. Y.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1949.)

1. Einleitung.

Beim Studium der Mischpolymerisation machte man die Erfahrung, daß es gewisse Paare von Monomeren gibt, die miteinander glatt polymerisieren, und zwar so, daß die chemische Zusammensetzung des Polymeren stets gleich oder ähnlich der Zusammensetzung jener Monomerenmischung ist, aus welcher das Polymere hergestellt wurde. Andererseits wieder gibt es Paare, in welchen das eine Monomere eine starke Tendenz zeigt, für sich allein zu polymerisieren, wodurch im Anfang der Reaktion ein Produkt entsteht, welches dieses Monomere in großem Überschuß enthält. Dadurch verarmt die Monomerenmischung allmählich an dieser Komponente und im späteren Verlauf der Reaktion, bei höheren Umsetzungen (80 bis 90%), entsteht ein Mischpolymerisat, in dem das andere Monomere im Überschuß vorhanden ist. Es sieht so aus, als ob die Paare der ersten Art die Tendenz zeigen, miteinander zu polymerisieren, während die Paare der zweiten Art auseinander zu polymerisieren trachten. Dieses Bestreben ist mehr oder weniger deutlich ausgeprägt; es hängt von der Temperatur, vom Lösungsmittel usw. ab und ist offenbar auf die Existenz gewisser allgemeiner Regel über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter organischer Verbindungen zurückzuführen, deren Kenntnis sowohl theoretisch als auch praktisch von erheblichem Interesse wäre. Es scheint nun, daß in den letzten Jahren durch die Arbeiten einer Reihe von Forschern, wie *Alfrey*, *Branson*, *Evans*, *Fordyce*, *Goldfinger*, *Lewis*, *Mayo*, *Price*, *Simha*, *Wall* und *Walling*, erhebliche Fortschritte in dem allgemeinen Verständnis der Mischpolymerisation wenigstens

* Ich bin Herrn Professor *L. Ebert* und Herrn Dozenten *W. J. Breitenbach* für ihre lebenswürdige Hilfe bei der Publikation dieser Arbeit zu größtem Danke verpflichtet.

auf einem Teilgebiet erzielt werden konnten, nämlich auf dem Gebiete der durch freie Radikale hervorgerufenen Polymerisation von Acryl-, Vinyl- und Vinylidenverbindungen.

1. Experimentelle Grundlagen für die Theorie der Mischpolymerisation.

Welche Experimente müssen angestellt werden, um die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die beiden kopolymerisierenden Monomeren in das Polymere eintreten, zu bestimmen? Ein einfacher Weg zur Beantwortung dieser Frage ist folgender: Wir stellen eine Reihe von Mischungen der beiden Monomeren A und B her, etwa 90% A und 10% B, dann 80% A und 20% B usw., bis zur Mischung 10% A und 90% B. Es wird ein *kleiner* Prozentsatz jeder Mischung polymerisiert. Die Beschränkung auf kleine Umsätze ist wesentlich und soll bewirken, daß der Aufbau der gemischten Makromolekülen bei praktisch konstanter Zusammensetzung des Monomergemisches erfolgt: wir führen also eine differentielle Mischpolymerisation bei konstantem Verhältnis A : B aus. Um eine bestimmte, niedrige Umsetzung — meistens zwischen 10 und 20% — zu erreichen, muß man natürlich die beiläufige Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion durch Versuche bereits festgestellt haben. Das Produkt, welches meist in der Monomerenmischung löslich ist, wird durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels gefällt, mehrmals gewaschen, nochmals in einem geeigneten Mittel gelöst, wiederum gefällt, gewaschen, getrocknet und endlich chemisch im Hinblick auf den relativen Gehalt an A und B analysiert. Diese Analyse ist bei einem Mischpolymerisat von Styrol und Acrylsäurenitril relativ einfach, da der Stickstoffgehalt des Polymeren alle nötigen Aufschlüsse gibt; in anderen Beispielen, wie Mipolam oder Igelit, kann man den Chlorgehalt zur Bestimmung der Anteile der beiden Monomeren in dem Polymeren benutzen. In einzelnen Fällen, wie Buna S oder Butylkautschuk, wo zwei Kohlenwasserstoffe als Komponenten erscheinen, ist die Analyse des Mischpolymerisats nicht ganz so einfach. Man muß hier entweder kompliziertere Methoden heranziehen, wie die Bestimmung zurückbleibender Doppelbindungen, oder man kann das Gemisch der verbleibenden Monomeren untersuchen und aus ihm einen Schluß auf die Zusammensetzung des Polymeren ziehen. Wenn man dann auf einem dieser Wege die Zusammensetzung der acht oder neun Mischpolymerisate ermittelt hat, die durch differentielle Kopolymerisation aus den verschiedenen Monomerenmischungen erhalten worden sind, konstruiert man ein Mischpolymerisationsdiagramm, indem man das gefundene Verhältnis $b/a + b$ der beiden Komponenten in der polymeren Phase über dem entsprechenden Verhältnis $B/A + B$ in der monomeren Phase aufträgt.

Der einfachste Fall ist offenbar der, daß die beiden Monomeren

sich völlig gleich verhalten; ihm entspricht im Polymerisationsdiagramm eine gerade Linie, die unter 45° von der linken unteren Ecke (*A*-Punkt) zur rechten oberen Ecke des Diagramms (*B*-Punkt) verläuft. Man hat diesen Fall als „ideale“ Mischpolymerisation bezeichnet, weil er große Ähnlichkeit mit dem Verhalten einer idealen Lösung oder idealen Mischung aufweist: die Zusammensetzung des Polymeren ist über den ganzen Bereich gleich der Zusammensetzung der Monomerenmischung.

Ein anderer häufiger Fall ist in Abb. 1 veranschaulicht; er ist immer dann gegeben, wenn eine gewisse Tendenz der Monomeren besteht, von der Idealität abzuweichen, indem eine *A*-reiche Mischung eine schnellere Anlagerung von *B* zeigt, als es dem idealen Verhalten entspricht. Dies wird aber ausgeglichen durch die entsprechende Tendenz einer *B*-reichen Mischung, das Monomere *A* zu bevorzugen. Diese beiden sich gegenseitig kompensierenden Einflüsse führen zu der S-förmigen Gestalt der Mischpolymerisationskurve in Abb. 1, die im ganzen von der Idealität doch nur mäßig abweicht.

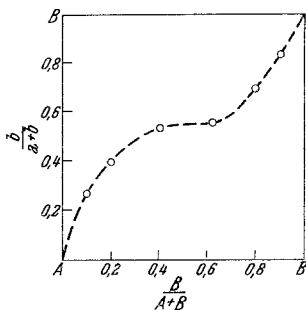


Abb. 1.

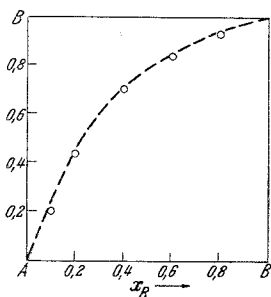


Abb. 2.

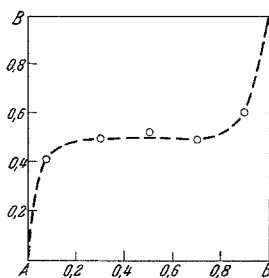


Abb. 3.

Anders steht es mit dem in Abb. 2 dargestellten Fall, in dem sowohl ein *A*- als auch ein *B*-reiches Gemisch die Eigenschaft hat, die Anlagerung des Monomeren *B* stark zu bevorzugen. Man erhält daher einen ausgeprägten, nach unten konkaven Bogen, der andeutet, daß die Zusammensetzung des Mischpolymerisats unter allen Umständen stark von der des Monomerenmischungs abweicht; das Monomerenpaar zeigt eine ausgesprochene Tendenz, auseinander zu polymerisieren.

Schließlich sei noch Abb. 3 angefügt, welche den Fall darstellt, daß in jenem *A*-reichen Gemisch das Monomere *B* sehr stark bevorzugt wird, während umgekehrt ein *B*-reiches Gemisch die Anlagerung von *A* sehr

deutlich bevorzugt. Man erhält ein Mischpolymerisationsdiagramm, das eine übertriebene S-Form (vgl. Abb. 1) hat und eine ausgeprägt *regelmäßige Abwechslung* von A und B in der Makromolekel andeutet.

In den letzten Jahren sind eine große Zahl (etwa 100 bis 150) solcher Diagramme für die verschiedensten Monomerenpaare unter verschiedenartigen Bedingungen ermittelt worden.

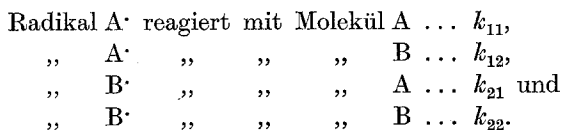
2. Die phänomenologische Theorie der Mischpolymerisation.

Als im Laufe der Zeit immer mehr solche Diagramme bekannt wurden, regte sich naturgemäß der Wunsch, die Gesetzmäßigkeit, welche offenbar in ihnen verborgen liegt, zunächst einmal in Form einer Gleichung empirisch zu formulieren, um sie dann später als Folge der speziellen Struktur der miteinander reagierenden Monomeren auch zahlenmäßig verstehen zu können. Die ersten Schritte in dieser Richtung sind bereits vor etwa 10 Jahren von *Dostal*¹, *Norrish* und *Brockmann*² und von *Jenckel*³ unternommen worden; die endgültige Aufstellung der Differentialgleichung für Mischpolymerisation erfolgte jedoch erst 1944, beinahe gleichzeitig und unabhängig durch *Alfrey* und *Goldfinger*⁴, *Lewis* und *Mayo*⁵, *Wall*⁶ und *Simha* und *Branson*⁷.

Zum Verständnis des Folgenden sei auf den wesentlichen Inhalt dieser Gleichung wenigstens ganz kurz eingegangen.

In einem reagierenden System zweier Monomere, in welchem auf irgendeine geeignete Weise freie Radikale erzeugt worden sind, werden zwei verschiedene Arten von reaktionsfähigen Kettenenden zu unterscheiden sein; solche, die ein Radikal des Monomeren A und solche, die eines des Monomeren B am Ende besitzen.

Jedes der reaktionsfähigen Kettenenden wird mit beiden Monomeren reagieren können und wir haben daher im ganzen vier mögliche Wachstumsprozesse:



Die vier spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten k_{11} , k_{12} , k_{21} und k_{22} werden im allgemeinen verschieden sein und von den Substituenten in den beiden Monomeren abhängen. Fassen wir ein reaktionsfähiges

¹ Mh. Chem. **69**, 424 (1936).

² Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **171**, 147 (1939).

³ Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 24 (1941).

⁴ J. chem. Physics **12**, 205, 322 (1944).

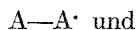
⁵ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1594 (1944).

⁶ J. Amer. chem. Soc. **66**, 2050 (1944).

⁷ J. chem. Physics **12**, 253 (1941).

Kettenende ins Auge, das in einem bestimmten Moment von einem Radikal A· gebildet wird, so ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für den Eintritt von A oder B im nächsten Wachstumsprozeß durch k_{11}/k_{12} bestimmt. Wir wollen diese Größe hier in Übereinstimmung mit der gegenwärtig üblichen Nomenklatur mit r_1 bezeichnen⁸. Es ist ein Parameter, der offenbar von der Natur beider Monomeren abhängt, weil er eine Wechselwirkung, nämlich eine chemische Reaktion zwischen ihnen zum Ausdruck bringt. Eine völlig analoge Betrachtung gilt auch für die Anlagerung von A und B an solche Kettenenden, die von einem Radikal des Monomeren B, das heißt von B· gebildet werden. Die maßgebende Größe für das Verhältnis der Wachstumsreaktionen B· mit B bzw. B· mit A ist jetzt k_{22}/k_{21} ; wir wollen sie mit r_2 bezeichnen.

Es sei hier bemerkt, daß die Einführung von nur vier spezifischen Wachstumsgeschwindigkeiten die Annahme in sich schließt, daß ausschließlich das *letzte* Glied einer wachsenden Kette, welches den Charakter eines freien Radikals besitzt, für die Anlagerungswahrscheinlichkeit des nächsten Monomeren maßgeblich ist. Es wäre denkbar, daß auch das vorletzte Glied noch einen merklichen Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit ausübt, daß also zum Beispiel ein Unterschied zwischen den beiden Konfigurationen



besteht. Dieses etwas kompliziertere Verhalten wurde von *Simha* und *Branson* untersucht, ist aber hier nicht berücksichtigt, da bisher keine Experimente vorliegen, die zu einer solchen Unterscheidung Anlaß geben konnten.

Da die beiden Parameter r_1 und r_2 die relativen a priori Wahrscheinlichkeiten der Anlagerung von A bzw. B an A· bzw. B· völlig bestimmen, läßt sich mit ihrer Hilfe die relative Häufigkeit beider Monomeren im Mischpolymerisat berechnen; wir haben sie lediglich mit den jeweiligen Konzentrationen der Monomeren und der Radikale zu multiplizieren. In dieser Weise gelangt man zu der Beziehung

$$\frac{a}{b} = \frac{A}{B} \frac{r_1 A + B}{r_2 B + A}. \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten: a und b die Konzentrationen der beiden Komponenten im Mischpolymerisat, A und B die entsprechenden Konzentrationen in der Monomerenmischung, aus der das Polymere gewonnen wurde, und r_1 und r_2 die Verhältnisse der vier Wachstumsreaktionsgeschwindigkeiten k_{11}/k_{12} bzw. k_{22}/k_{21} .

⁸ Vgl. *T. Alfrey, F. R. Mayo und F. T. Wall, J. Polymer Sci. 1, 581 (1946).*

3. Ein Versuch zur Rationalisierung des Verhaltens von Monomeren in der Mischpolymerisation.

Eine große Verbesserung unseres Verständnisses wäre offenbar dann möglich, wenn es gelänge, an Stelle der Wechselwirkungsparameter r_1 und r_2 andere Größen zu setzen, die nur von der Struktur eines der beiden reagierenden Monomeren abhängen und daher charakteristische Größen für ein individuelles Vinyl- oder Vinylidenderivat darstellen. Wir trachten ja im allgemeinen, in der organischen Chemie das Verhalten einer Substanz auf die Struktur ihrer Molekeln zurückzuführen und beschreiben diese Struktur durch charakteristische Größen, wie Polarisierbarkeit, Dipolmoment, Eigenfrequenzen usw. Es liegt daher nicht fern, auch hier nach Größen zu suchen, die für ein bestimmtes Monomere eigentümlich sind und aus denen sich die Wechselwirkungsgrößen r_1 und r_2 mit Hilfe einer geeigneten Beziehung aufbauen lassen. Bei der Auswahl der geeigneten Größen für den vorliegenden Zweck wird es sich empfehlen, die Bedeutung von r_1 und r_2 als von Verhältnissen von Reaktionsgeschwindigkeiten im Auge zu behalten und zunächst einmal die Natur von k_{11} , k_{12} , k_{22} und k_{21} näher zu analysieren. Im allgemeinen kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante geschrieben werden als

$$k = Z S \cdot e^{-E/RT} = F \cdot e^{-E/RT}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet Z den allgemeinen Ansatz für die Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Teilchen je ccm und sec bei gegebener Einheitskonzentration. *Alfrey* und *Price*⁹ haben die sicherlich plausible und näherungsweise wahrscheinlich auch berechnete Vereinfachung gemacht, Z als unabhängig von den Indizes der vier verschiedenen Wachstumsreaktionen anzusehen. Wir werden aber wahrscheinlich erwarten müssen, daß im Falle sehr großer Substituenten, wie für Vinylcarbazol oder Vinylidibenzofuran, diese Annäherung nicht mehr gilt. Der Faktor S in Gl. (2) bringt den Einfluß der sterischen Hinderung zur Geltung und kann in gewissen Fällen sehr kleine Werte (10^{-4} und kleiner) annehmen. Nun wird sicherlich bei den verschiedenen Wachstumsreaktionskonstanten k_{11} , k_{12} , k_{22} und k_{21} die Natur der Substituenten an der Doppelbindung einen merklichen Einfluß auf S ausüben, der von der speziellen Kombination der beiden Indizes abhängt. Auch hier haben *Alfrey* und *Price* eine vereinfachende und sicherlich nur annähernd gültige Annahme eingeführt, nämlich die, daß bei Mischpolymerisation von solchen Monomeren, die eine freie CH_2 -Gruppe besitzen, die Natur der Substituenten von nicht allzu großem Einfluß auf die Anlagerung des nächsten Monomeren sein wird. Dies ist vor allem dann plausibel, wenn die Anordnung der Substituenten in der 1-3-Folge sich vollzieht, wie

⁹ J. polymer. Sci. 2, 101 (1947).

dies von *Marvel* und anderen in vielen Fällen experimentell nachgewiesen worden ist.

Wir können dann die beiden Faktoren Z und S in Gl. (2) in einen Faktor F zusammenziehen, der von den speziellen Indizes 1 und 2 im wesentlichen nur wenig abhängt. Was nun die Aktivierungsenergie E anbelangt, so übt sie sicherlich den entscheidenden Einfluß auf den Zahlenwert der vier Wachstumskonstanten aus. E wird sich irgendwie zusammensetzen aus einem Beitrag p , der die Reaktionsfähigkeit des Radikals $A\cdot$ zum Ausdruck bringt, aus einem anderen Beitrag q_2 , der die herannahende Molekel charakterisiert und schließlich im Sinne des in neuerer Zeit viel diskutierten Einflusses der elektrischen Induktion organischer Molekeln¹⁰ von einem Beitrag, der das Produkt der wechselwirkenden Ladungsgrößen e_1 und e_2 enthält. Wir werden daher schreiben:

$$\bar{E}_{12} = p_1 + q_2 + l_1 l_2 / D, \quad (3)$$

$$k_{12} = F e^{-(p_1 + q_2 + l_1 l_2 / D) / RT}.$$

D ist die effektive Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums. Um nun den Parameter r_1 zu erhalten, haben wir das Verhältnis der beiden Größen k_{11} und k_{12} zu bilden. Der Faktor F hebt sich dabei wegen der gemachten vereinfachenden Annahmen heraus, ebenso auch der Einfluß von p , da ja die beiden Größen k_{11} und k_{12} die Addition von A bzw. B an dasselbe Radikal $A\cdot$ beschreiben. Was übrig bleibt, ist

$$r_1 = k_{11} / k_{12} = e^{-1/RT \cdot [(q_1 - q_2) + e_1 (l_1 - l_2) / D]}. \quad (4)$$

Wir wollen hier noch

$$e^{-q_1/RT} \text{ und } e^{-q_2/RT}$$

durch die Größe Q_1 bzw. Q_2 ersetzen, da der exponentielle Charakter dieser Faktoren in der weiteren Diskussion keine Rolle spielt und erhalten:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1 (e_1 - e_2) / RTD}. \quad (5)$$

Ziehen wir noch den Ausdruck $1/RTD$ im Exponenten in den Faktor F , so erhalten wir schließlich für r_1 :

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1 (e_1 - e_2)} \quad (6a)$$

und entsprechend für r_2 :

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2 (e_1 - e_2)}. \quad (6b)$$

Wir wollen nochmals wiederholen, unter welchen vereinfachenden und sicherlich nicht ganz zutreffenden Bedingungen die beiden Beziehungen (6a) und (6b) Gültigkeit beanspruchen:

¹⁰ Vgl. besonders *C. C. Price*, *Reactions at the Double Bond*. New York: Interscience Publishers. 1946.

a) Die zu vergleichenden Mischpolymerisationen sind bei nicht zu verschiedenen Temperaturen — sagen wir im Bereich zwischen 50° und 80° — ausgeführt und die Dielektrizitätskonstanten der Reaktionsmedien sind nicht zu verschieden; diese Einschränkungen erlauben das Unterdrücken der Faktoren RTD und des temperaturabhängigen Anteils von Z .

b) Die reagierenden Monomeren tragen Substituenten nur auf *einer* Seite der Doppelbindung; die Substituenten selbst sind weder zu groß noch zu schwer. Diese Bindungen ermöglichen das Wegheben der massenabhängigen Anteile von Z und der sterischen Faktoren S .

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wollen wir die Theorie zunächst nur auf einfache Acryl-, Vinyl- und Vinylidenverbindungen anwenden und die beiden Reaktionen (6a) und (6b) etwas näher betrachten. Im Prinzip ist durch sie die früher erwähnte Unzulänglichkeit der phänomenologischen Theorie bereits behoben, denn es werden die beiden Parameter r_1 und r_2 , die den Verlauf der Mischpolymerisation völlig bestimmen und die als Wechselwirkungsgrößen von beiden Indizes 1 und 2 abhängen, auf die vier neuen Kenngrößen e_1, Q_1 und e_2, Q_2 zurückgeführt, von denen je ein Paar für eines der beiden reagierenden Monomeren charakteristisch ist, von dem anderen Partner jedoch nicht mehr abhängt.

Es sei hier vorausgeschickt, daß umfangreiche Experimente zahlreicher Forscher¹¹ in der Tat zu dem Schlusse führen, daß die „Mischpolymerisierbarkeit“ von Acryl-, Vinyl- und Vinylidenderivaten aus den strukturabhängigen Größen e und Q im Umweg über die Wechselwirkungsgrößen r_1 und r_2 mit ziemlich zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden kann. Bevor wir diese experimentellen Arbeiten besprechen, wollen wir uns aber noch zuerst der Frage zuwenden: Wie hängen eigentlich bei einem gegebenen Monomeren der e - und Q -Wert von der Natur des Substituenten ab? Offenbar hat die ganze bisherige Entwicklung und Gedankenführung nur dann theoretischen Sinn und praktische Bedeutung, wenn sich zwischen dem chemischen Charakter des oder der Substituenten, wie Cl, CH_3 , CN, C_6H_5 usw., und dem e - bzw. Q -Wert des betreffenden Monomeren wenigstens angenähert gewisse einfache Beziehungen herstellen lassen.

4. Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten.

Fassen wir zunächst die e -Werte ins Auge. Der reaktionsfähige Bereich des Monomeren bei der Polymerisation ist naturgemäß die Doppel-

¹¹ Vgl. die Literaturübersicht sowie das ausführliche Buch von *T. Alfrey*, Copolymerization. New York: Interscience Publishers. 1950.

bindung und wir werden daher zu der Frage geführt: wie beeinflusst ein gegebener Substituent die Elektronenverteilung einer aliphatischen Doppelbindung? Wahrscheinlich wird man nicht sehr fehlgehen, wenn man antwortet: er beeinflusst sie im Prinzip *ähnlich*, wie er die Elektronenverteilung eines *aromatischen Ringes* beeinflusst. Läßt man diesen Schluß gelten, so werden wir auf wohlbekannte und experimentell gut begründete Gedankengänge geführt, die man für unseren Zweck etwa folgendermaßen zusammenfassen kann:

Es gibt Substituenten, wie CN, COOR oder NO₂, die dem Benzolring negative elektrische Ladungsdichte entziehen und ihm daher eine effektive positive Gesamtladung erteilen; wenn sie dasselbe auch mit der aliphatischen Doppelbindung tun, dann werden wir schließen, daß es gewisse Monomere gibt, deren reaktionsfähiger Bereich, nämlich die Doppelbindung, eine positive Überschußladung trägt. Ordnet man die wichtigsten Gruppen nach der Stärke dieses Effektes, so erhält man: CN, NO₂, COOR, Cl.

Demgemäß wären Nitroäthylen (das aber nicht stabil ist) und Acrylsäurenitril stark „positive“ Monomere, Acrylsäureester wären mäßig „positiv“, während Vinylidenchlorid und Vinylchlorid schwache positive Überschußladungen an der Doppelbindung tragen.

Es gibt auch Substituenten, wie OCH₃, NH₂, CH₃ oder C₆H₅, die an den Benzolring und demgemäß auch an eine aliphatische Doppelbindung negative Ladungsdichte abgeben und daher den reaktionsfähigen Bereich der betreffenden Monomeren negativ aufladen. Ordnet man diese Gruppen wieder nach dem Grade dieser Eigenschaft, so erhält man: N(CH₃)₂, OCH₃, C₆H₅, CH₃.

Man sieht daraus, daß p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol und Styrol selbst als stark „negative“ Monomere anzusprechen sind, während Butadien, Isopren, Vinylacetat und Vinylmethyläther mäßig negative Monomere darstellen.

Schließlich gibt es einzelne Substituenten, wie H, F, oder Kombinationen von Substituenten, wie CH₃ und Cl, C₆H₅ und CN, welche die Elektronenverteilung in der Molekel nicht erheblich ändern und daher die Doppelbindung im wesentlichen neutral belassen.

In erster Näherung können wir daher die verfügbaren Monomeren in drei Gruppen einteilen:

- a) Positive, wie Vinylidencyanid, Fumarsäurenitril, Cyanacrylsäureester, Acrylsäurenitril, Acrylsäureester, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid usw.
- b) Neutrale, wie Äthylen, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Phenylacrylsäureester, p-Dichlorstyrol usw. und
- c) negative, wie p-Methoxystyrol, α-Methylstyrol, Styrol, Isopren, Butadien, Vinylester, Vinyläther und Vinylketone.

Der physikalische Sinn des Exponentialfaktors in den Gl. (6a) und (6b)

ist nun offenbar einfach der: Nehmen wir an, daß das reaktionsfähige Kettenende $A\cdot$ in einem gegebenen Augenblick von dem Radikal eines positiven Monomeren, z. B. Acrylsäurenitril, gebildet wird und daß ein positives und ein negatives Monomere, sagen wir Acrylsäurenitril und Styrol, um dieses Radikal konkurrieren, dann wird im allgemeinen wegen der elektrischen Gesamtanziehung die Anlagerung des negativen Partners gegenüber jener des positiven Partners bevorzugt sein. In Gl. (6a) ist dies dadurch bewirkt, daß wegen der relativen Größe von e_1 und e_2 und wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens der Ausdruck

$$e^{-e_1(e_1 - e_2)}$$

eine sehr kleine Größe ist. Dies bedeutet aber, daß k_{12} sehr groß ist gegen k_{11} , was eben die Bevorzugung der Reaktion $A\cdot + B \rightarrow AB$ gegenüber der Anlagerung $A\cdot + A \rightarrow AA$ beinhaltet.

Verhältnisse wie die eben geschilderten werden immer obwalten, wenn ein positives und ein negatives Monomere miteinander kopolymerisieren. Wegen des verschiedenen Vorzeichens wird die Tendenz dahingehen, ein mehr oder weniger regelmäßiges Abwechseln der beiden Partner in der Kette herbeizuführen.

Wenn andererseits e_1 und e_2 gleich groß sind und gleiches Vorzeichen haben, sind die Exponentialfaktoren in den Ausdrücken für r_1 und r_2 gleich Eins und das Ergebnis der Mischpolymerisation wird im wesentlichen durch Q_1 und Q_2 und nicht so sehr durch e_1 und e_2 bestimmt werden; wir wollen uns daher jetzt der Besprechung der Größe Q zuwenden. Sie ist im wesentlichen auch eine Exponentialfunktion, deren negativer Exponent jene Aktivierungsenergie darstellt, welche nötig ist, um die Anlagerung des ankommenden Monomeren an das Radikal am Kettenende zu bewirken. Diese Aktivierungsenergie wird sicherlich vom Substituenten an dem herankommenden Monomeren abhängen und die Frage ist wieder: Können wir von anderen Reaktionen in der organischen Chemie Anhaltspunkte über die Bedeutung von Q und seine Abhängigkeit von der Natur des Substituenten gewinnen? Die Substitutionsregeln an aromatischen Kernen werden zu diesem Zweck allerdings nicht geeignet sein, weil sie in den meisten Fällen nicht über freie Radikale, sondern wahrscheinlich eher über ionenartige Zwischenprodukte gehen. Es gibt aber genug neuere Untersuchungen über Reaktionen zwischen Radikalen und Molekeln, die reichliches und zum Teil auch sehr aufschlußreiches quantitatives Material über den Einfluß gewisser Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der beteiligten Partner enthalten¹².

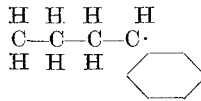
Jenes Ergebnis, das für unsere Überlegungen von besonderer Wichtig-

¹² Vgl. den ausgezeichneten zusammenfassenden Artikel von *F. R. Mayo* und *Ch. Walling*, *Chem. Reviews* **21**, 351 (1940).

keit ist, kann kurz etwa so formuliert werden: Wenn eine organische Molekel mit einem freien Radikal so reagieren kann, daß als unmittelbares Reaktionsprodukt wieder ein freies Radikal entsteht, so ist die Reaktion immer dann begünstigt, wenn das entstehende Radikal stabiler ist als das ursprüngliche. Nehmen wir zum Beispiel ein Kettenende von der Struktur



wie es im Polyäthylen vorkommt, und fragen uns, ob die Anlagerung einer Styrolmolekel an ein solches Kettenende ein bevorzugter Vorgang sein wird oder nicht. Die Antwort lautet im Sinne der obigen Ausführungen: Wenn das neugebildete Radikal



stabiler ist als das ursprüngliche



dann wird die Anlagerung bevorzugt sein, das heißt, die Aktivierungswärme q wird klein und die Reaktionsfähigkeit Q des herankommenden Monomeren wird entsprechend groß sein. Auf diese Weise gelangen wir zu einem neuen Einteilungsprinzip der Monomere, je nachdem, ob sie nach vollzogener Anlagerung an die wachsende Kette ein stabiles Radikal bilden oder nicht. Im ersteren Falle sind sie durch einen hohen Wert der Größe Q charakterisiert, im letzteren Falle durch einen niedrigen. Zu der elektrischen Überschußladung der Doppelbindung, die positiven und negativen Sinn haben kann, tritt hier als zweiter Faktor die Stabilität der Radikale am wachsenden Kettenende, eine Größe, die sich nur in einem Sinne von kleinen zu großen Werten erstreckt.

So wie früher, erhebt sich auch jetzt wieder die Frage: Wie beeinflusst ein gegebener Substituent die „Reaktionsfähigkeit“ eines Monomeren und damit den für dieses Monomere charakteristischen Q -Wert? Die Antwort lautet offenbar: Jene Substituenten, die für das entstehende Radikal eine starke Stabilisierung durch Resonanz bewirken, erteilen dem Monomeren einen hohen Q -Wert. Styrol und Acrylsäurenitril zum Beispiel haben hohe Q -Werte, weil die C_6H_5 - und CN-Gruppe mehrere Strukturen annehmen können, die für das freie Elektron des Radikals Resonanzmöglichkeiten bieten und es daher stabilisieren. Andererseits haben Äthylen oder Vinylfluorid sehr niedrige Q -Werte, weil dem freien Radikal, das aus ihnen im Falle der Anlagerung an ein Kettenende gebildet wird, keine Stabilisierungsmöglichkeiten durch Resonanz zur Ver-

fügung stehen. Stellen wir wieder eine Liste wichtiger Monomere in der Reihe steigender Reaktionsfähigkeit (das heißt nach zunehmendem Q -Wert) auf, so erhalten wir: Äthylen, Vinylfluorid, Propylen, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylsäureester, Acrylsäurenitril, Styrol, p-Nitrostyrol, Vinylnaphthalin, Phenylacrylsäurenitril usw.

Wir sehen somit, daß die beiden Größen e und Q in charakteristischer, aber durchaus *verschiedener* Weise von der Natur der Substituenten abhängen und daher ein zweifaches Einteilungsprinzip der Monomere ermöglichen. Die eine Größe — e — erstreckt sich in *zwei* Richtungen „plus“ und „minus“ und ordnet die Monomeren nach der Größe und dem Vorzeichen der Überschubladung am empfindlichen Bereich; die andere Größe — Q — erstreckt sich nur in *einer* Richtung und klassifiziert die Monomeren nach der Größe der Resonanzstabilisierung, die der Substituent dem freien Radikal gewährt.

Unter diesen Umständen ist es naheliegend, zur Gewinnung einer bequemen Übersicht eine e - Q -Ebene zu konstruieren und alle interessierenden Monomere in diese Ebene mit ihren e - und Q -Werten einzutragen. Eine recht ausführliche und kritische Überprüfung vieler Einzelfälle, die auch eine solche graphische Darstellung der e - und Q -Werte enthält, hat in der Tat ergeben¹³, daß die meisten Vinyl- und Vinylidenverbindungen widerspruchsfrei in der e - Q -Ebene angeordnet werden können, so daß die chemische Zusammensetzung aller möglichen Paarungen mit recht zufriedenstellender Genauigkeit aus ihren Koordinaten vorausberechnet werden kann. Nur solche Monomere, die sehr große Substituenten tragen, wie Vinylcarbazol, Vinylidibenzofuran usw., fallen anscheinend aus diesem Schema heraus. —

¹³ C. C. Price, J. Polymer Sci. 3, 772 (1948).