

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNGEN VON STABILEN POLYMEREN MIT UNGEPAARTEN ELEKTRONEN

DIETRICH BRAUN

Deutsches Kunststoff-Institut, D 6100 Darmstadt, West Germany

ABSTRACT

There are three known types of stable polymers with unpaired electrons: neutral polyradicals, polyradical ions and polymeric charge transfer complexes. The preparation, properties and reactions of the most important stable polyradicals are described and their e.s.r. spectra are discussed. By spin-labelling of polymers conclusions on their mobility and the chain entanglement can be drawn. Polyradical ions can be used as initiators for graft copolymerizations.

I. EINLEITUNG

Während neutrale Makromoleküle und geladene Polymere (Polyionen) seit langem gut untersucht sind, ist über stabile makromolekulare Stoffe mit ungepaarten Elektronen bisher relativ wenig bekannt. Sogenannte Makroradikale¹ mit normalerweise nur einer radikalischen Endgruppe spielen als aktive Zwischenstufen und Träger der kinetischen Ketten bei radikalischen Polymerisationen eine wichtige Rolle. Makroradikale mit einem oder wenigen ungepaarten Elektronen pro Molekül treten ferner bei der proliferierenden Polymerisation², bei der Pyrolyse von Polymeren oder beim mechanischen Abbau von Makromolekülen auf, ebenso bei der Einwirkung energiereicher Strahlung auf Polymere. Derartige Radikale sind meist sehr kurzlebig. Nur in besonderen Fällen (z.B. unterhalb der Glas-temperatur in festen Polymeren und unter Ausschluss von Radikalfängern wie Sauerstoff) sind sie für mehr oder weniger lange Zeit beständig ('trapped radicals'); entstehende Radikale lassen sich dann zwar vielfach ESR-spektroskopisch oder durch chemische Reaktionen nachweisen, doch kann ihre Zahl und ihre Lokalisierung im einzelnen Makromolekül nur selten genau angegeben werden.

Erst in neuerer Zeit gelang es, auf chemisch eindeutigen Wegen Makromoleküle herzustellen, die entlang der Polymerketten eine grosse Zahl von Gruppen mit ungepaarten Elektronen tragen, wobei die Struktur durch den Syntheseweg genau festgelegt ist. Für solche Polymere wurde in Analogie zu den Polyionen (mit vielen ionischen Gruppen pro Makromolekül) der Ausdruck Polyradikale vorgeschlagen³; der Begriff Makroradikal soll dagegen Polymeren mit endständigen ungepaarten Elektronen vorbehalten bleiben.

Makromolekulare Stoffe mit ungepaarten Elektronen lassen sich in drei Klassen einteilen:

- (a) neutrale Polyradikale
- (b) Polyradikationen
- (c) polymere Donator-Acceptorkomplexe mit Elektronenübergang und Radikationenbildung.

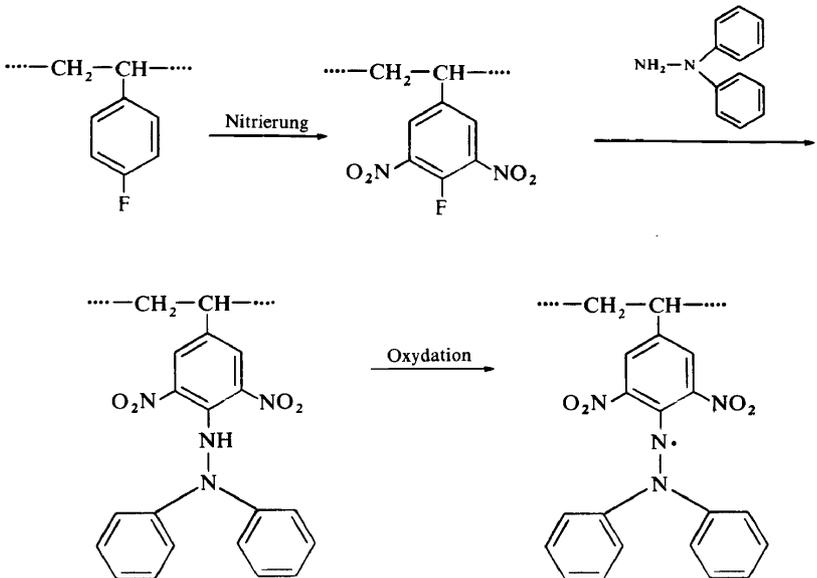
II. NEUTRALE POLYRADIKALE

Praktisch alle bisher erhaltenen Polyradikale wurden durch chemische Umsetzungen an Makromolekülen dargestellt^{3,4}; die Synthese von stabilen Polyradikalen aus ungesättigten monomeren Radikalen ist bisher nur in wenigen Fällen möglich gewesen, da derartige Monomere im allgemeinen Inhibitoren radikalischer Polymerisationen sind und mit ionischen Initiatoren infolge Nebenreaktionen nicht oder nur schlecht polymerisiert werden können.

1. Polymere Hydrazyle

Henglein und Boysen⁵ erhielten bei der γ -Bestrahlung von Polymeren in Gegenwart von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) gelb gefärbte Produkte, die leicht oxydierbare NH-Bindungen besitzen. Sie schlossen daraus, dass sich die bei der Bestrahlung gebildeten Polyradikale nicht an das β -Stickstoffatom des DPPH, sondern an einen der Benzolkerne am α -Stickstoff anlagern, wie dies auch bei anderen Reaktionen des DPPH beobachtet wurde⁶. Über die Zahl der Radikalstellen, ihren Abstand und die sonstigen Eigenschaften liegen keine Angaben vor.

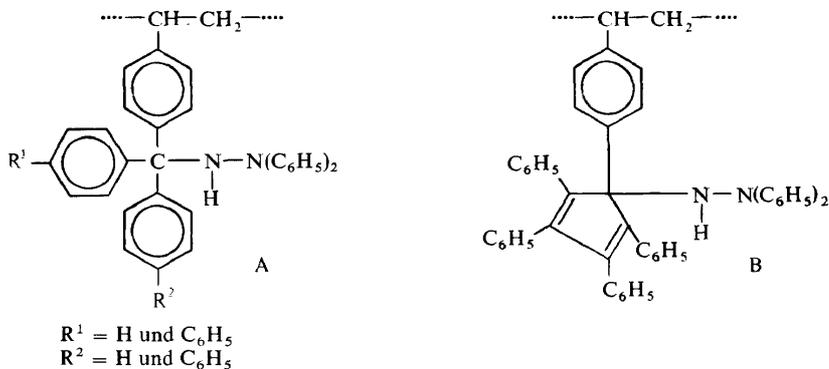
Das erste definierte Polyradikal überhaupt war das von Braun *et al.*⁷ auf folgendem Wege erhaltene Polymere:



STABILE POLYMERE MIT UNGEPAARTEN ELEKTRONEN

Das Polyhydrazyl oxydiert Hydrazobenzol zu Azobenzol und inhibiert die radikalische Styrolpolymerisation; die Induktionszeit ist etwa proportional der Konzentration an Polyradikalen⁷.

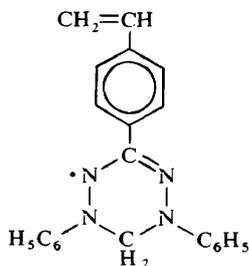
Aus Polyvinylphenyl-diarylmethylchloriden oder Polyvinylphenyltetraphenylcyclopentadienylchlorid erhält man in Tetrahydrofuran mit α,α -Diphenylhydrazin folgende Polyhydrazine⁸:



Sie lassen sich in benzolischer Lösung mit aktivem Bleidioxid zu Polyhydrazilen oxydieren, die in trockenem Petroläther ausgefällt werden können. Die gelbbraunen polymeren Hydrazyle sind in fester Form stabil und paramagnetisch. Bemerkenswerterweise ist die Lebensdauer dieser Polyradikale in Lösung grösser als die ihrer niedermolekularen Modelle. Im festen Zustand behalten sie jahrelang ihren radikalischen Charakter.

2. Polyradikale mit Verdazyl-Gruppen

Kinoshita und Schulz⁹ stellten aus *p*-Vinylbenzaldehyd über das Formazan 1,5-Diphenyl-3-(*p*-vinylphenyl)-verdazyl dar.



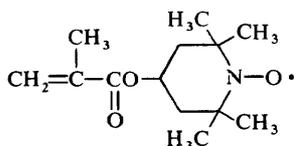
Die Vinylverbindung lässt sich jedoch radikalisch nicht polymerisieren, da Verdazyle starke Radikalfänger sind^{10,11}. Auch die radikalische Copolymerisation mit Styrol gelingt nicht. Dagegen wurden Polymere mit Verdazylgruppen durch stufenweise Umsetzung von Homo- und Copolymeren des *p*-Vinylbenzaldehyds mit Phenylhydrazin, Phenyl Diazoniumsalz und anschließende Methylierung mit Methyljodid, Dimethylsulfat oder Formaldehyd in Dimethylformamid erhalten⁹. Der Umsatz kann spektroskopisch aus

der Extinktion bei 719 $\mu\mu$ oder den ESR-Spektren bestimmt werden; danach enthält etwa jeder zweite Grundbaustein ein ungepaartes Elektron.

Oligomere mit Verdazyl- und Verdazylumgruppen wurden durch Umsetzung von 1,4-Bis[*N,N'*-diphenylformazyl-(C)]-benzol mit 1,4-Dijodbutan, 4,4'-Dichlormethyldiphenyläther oder *p*-Xylylendibromid in Dimethylformamid mit BaO oder Ba(OH)₂ als Katalysator als grüne pulverige Produkte erhalten¹².

3. Poly-Stickoxyd-Radikale

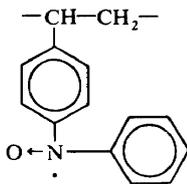
Bisher wurden drei verschiedene Typen von Makromolekülen mit Stickoxyd-Gruppen hergestellt. Griffith *et al.*¹³ synthetisierten aus Methacrylsäurechlorid und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol-1-oxyl in Pyridin bei 20 °C folgendes Monomere:



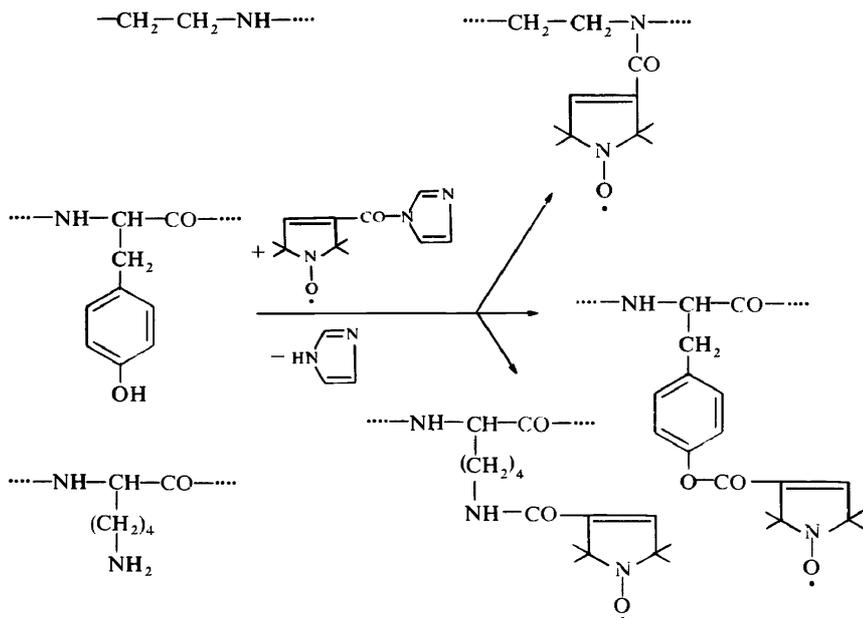
Bei dessen Polymerisation mit Phenylmagnesiumbromid in einem Gemisch aus Äther und Toluol bei 25 °C entstanden jedoch nur recht niedermolekulare orangefarbene Polymere (osmotisch bestimmtes Molekulargewicht 1000–2000).

Ein hochmolekulares Produkt mit dem gleichen Stickoxyd-Rest konnten sie durch Umsetzung des genannten Alkohols mit einem Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethyläther (1:1) (Molekulargewicht etwa 500000) in Gegenwart von Toluolsulfonsäure erhalten. In dem braunen Copolymeren hatte etwa die Hälfte der Anhydridgruppen unter Esterbildung reagiert.

Ein Polyradikal vom Diphenylstickoxyd-Typ wurde von Drefahl *et al.* dargestellt. Sie setzten ein aus Polystyrol erhaltenes Polymeres mit etwa 24 Mol-% *p*-Nitrosostyrolgrundbausteinen mit Phenylmagnesiumbromid zum polymeren Diarylhydroxylamin um, das mit Silberoxyd bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran dehydriert werden kann:



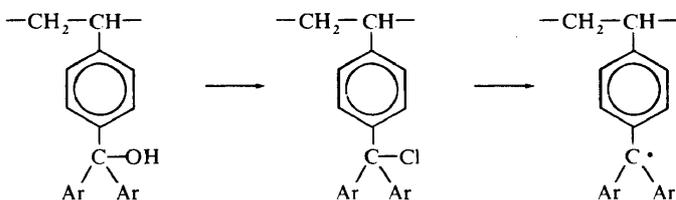
Das rotbraune Polyradikal inhibiert die mit Azoisobutyronitril gestartete Styrolpolymerisation; bei 50 °C in Benzol steigt die Induktionszeit fast linear mit der Polyradikal-Konzentration.



4. Polymere Kohlenstoffradikale

Im Gegensatz zu den bisher in Polymerketten eingebauten Stickstoff-Radikal-Gruppen sind alle bekannten stabilen Kohlenstoff-Radikale empfindlich gegen Luftsauerstoff, was ihre Herstellung und Untersuchung sehr erschwert. Die meisten der unter inerten Bedingungen relativ stabilen Triarylmethyle stehen ausserdem im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, wodurch bei intermolekularer Kombination von Radikalstellen aus zwei verschiedenen Ketten Vernetzungen entstehen können.

Polytriarylmethylradikale lassen sich bisher nur aus Polyvinyltriarylmethylchloriden durch polymeranaloge Umsetzungen darstellen^{17, 18}. Allerdings können Vinyltriarylmethylchloride nicht direkt polymerisiert oder copolymerisiert werden, da die Triarylmethylchloridgruppen stark kettenübertragend wirken¹⁹, wobei Tritylradikale entstehen, deren retardierender Einfluss auf Radikalpolymerisationen bekannt ist²⁰. Man muss daher von Vinyltriarylcannabinolen²¹ ausgehen, die gut radikalisch homo- und copolymerisierbar sind¹⁷. Die dabei entstehenden Polymeren lassen sich mit Acetylchlorid polymeranalog und nahezu vollständig in die entsprechenden Chloride überführen, die dann mit Zink oder Alkalimetallen Polyradikale bilden:

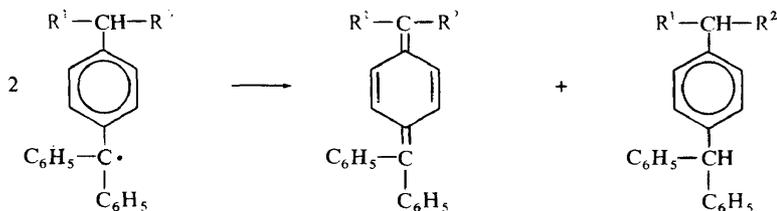


Bei der Umsetzung mit Zink ist auf absoluten Wasserausschluss zu achten, da sonst mit der aus ZnCl_2 und Wasser gebildeten Zinkaquosäure Polytriarylmethylkationen an Stelle der Radikale entstehen¹⁹. Die Polyradikal-darstellung mit Zink verläuft wahrscheinlich über primär gebildete Hexaaryläthanreste, die gemäss der Lage des Gleichgewichts erst langsam in Triarylradikale dissoziieren.

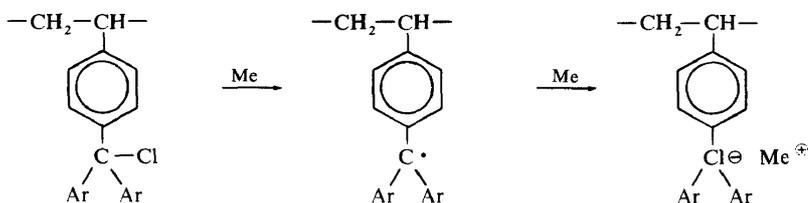
Beim Poly-4-vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylradikal mit dem Polymerisationsgrad $P = 350$ konnten bei Zimmertemperatur bis 100 Radikale pro Molekül nachgewiesen werden, d.h., jeder dritte bis vierte Grundbaustein trägt eine Radikalstelle. Bei den Poly-4-vinyl-4'-phenyltriphenylmethylradikalen ($P = 325$) wurden etwa 40 Radikalstellen pro Makromolekül nachgewiesen, und bei den Poly-4-vinyltriphenylmethylradikalen ($P = 300$) waren maximal 10 Radikalstellen pro Makromolekül bei Zimmertemperatur vorhanden.

Die Stabilität der Poly-4-vinyltriarylmethylradikale ist, verglichen mit niedermolekularen Modellen, relativ gross. Während die als Modellsubstanzen herangezogenen 4-Isopropyltriarylmethylradikale beim Stehen am Tageslicht in zwei bis drei Wochen völlig zu diamagnetischen Verbindungen disproportionieren, konnte beispielsweise beim Poly-4-vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylradikal bei ungehindertem Lichtzutritt nach einem halben Jahr noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Radikalkonzentration nachgewiesen werden.

Aus Untersuchungen von Marvel und Mitarbeitern ist bekannt, dass alle *p*- und *o*-alkylsubstituierten Triarylmethylradikale, die am α -C-Atom des Alkylrestes ein H-Atom tragen, rasch disproportionieren²²:



Bei der wesentlich langsameren Disproportionierung der Poly-4-vinyltriarylmethylradikale entstehen gelb gefärbte Polymere mit Chinodimethan-Strukturen, die ähnliche Absorptionsspektren wie auf anderem Wege erhaltene Modellverbindungen¹⁸ besitzen; sie entfärben Bromlösungen, wobei sie selbst ihre gelbe Farbe verlieren. Mit überschüssigem Alkalimetall entstehen aus Polyvinyltriarylmethylchlorid über die Radikalstufe Polyanionen, die tief gefärbt sind:



Polyvinyltriarylmethylchloride, in denen Ar = Biphenyl ist, können ausserdem mit Alkalimetallen Biphenylradikalanionengruppen bilden, deren überraschend gut aufgelöste ESR-Spektren¹⁹ neun Liniengruppen aufweisen, die das sehr breite Spektrum der Polytriarylmethylradikale überlagern.

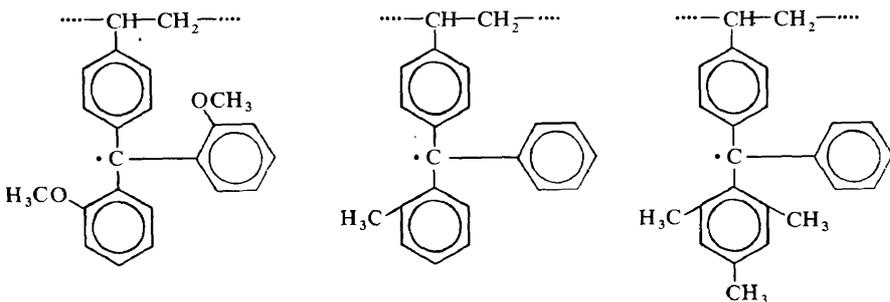
Bei der Reaktion von Poly-4-vinyltriarylmethylradikalen mit Sauerstoff erhält man je nach der Konzentration, in der das Polyradikal vorliegt, mehr oder weniger stark intra- und intermolekular vernetzte Polymere. Als Zwischenstufen werden auf Grund von kinetischen Untersuchungen an niedermolekularen Modellen^{23, 24} Triarylmethylperoxy-Radikale formuliert, die jedoch nicht fassbar sind; derartige äusserst reaktive Peroxy-Radikale lassen sich aber unter bestimmten Bedingungen ESR-spektroskopisch nachweisen.

Bei der ESR-spektroskopischen Verfolgung der Umsetzung von Poly-4-vinyltriarylmethylradikalen mit Sauerstoff sieht man, dass das breite Signal des Triarylmethylradikals verschwindet und statt dessen ein Signal mit wesentlich kleinerer Linienbreite erscheint. Dass man bei den Polymeren im Gegensatz zu niedermolekularen Triarylmethylverbindungen die entstehenden Peroxy-Radikale relativ gut spektroskopisch nachweisen kann, liegt an der sterischen Behinderung der Peroxidbildung. Bei der Umsetzung der Polyradikale und auch der Polyanionen mit Sauerstoff entstehen aus einem Teil der Radikalstellen sofort Triarylmethylperoxy-Gruppen, die eine starke Vernetzung der Polymeren verursachen. In diesen vernetzten Polymeren sind weitere Triarylmethylperoxy-Radikale eingeschlossen und dadurch in ihrer Bewegung so behindert, dass sie nur sehr viel langsamer als die entsprechenden niedermolekularen Triarylmethylperoxy-Radikale weiterreagieren können. Damit zeigt sich, dass die äusserst reaktionsfähigen Peroxy-Radikale nicht nur in eingefrorenem Zustand in festen Polymeren ESR-spektroskopischen Untersuchungen zugänglich sind, sondern auch in vernetzten, gequollenen Gelen, wo zwar Rotationsbewegungen einzelner Gruppen in den Makromolekülen noch relativ wenig behindert sind, Translationsbewegungen von Kettensegmenten jedoch stark eingeschränkt sind.

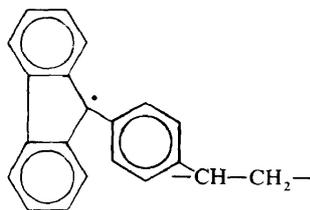
Wegen der bereits erwähnten Gleichgewichte zwischen den Triarylmethylradikalen und ihren Dimeren (zur Struktur der Dimeren s. Lit. 25, 26) entstehen bei den in den Arylresten unsubstituierten Polyvinyltriarylmethylradikalen je nach Molekulargewicht und Radikalgehalt mehr oder weniger weitgehend vernetzte Polymere; nur bei hohen Verdünnungen lassen sich in einigen Fällen auch lösliche Polyradikale fassen. Es wurde daher versucht, solche polymere Tritylradikale zu erhalten, bei denen durch entsprechende sterische Hinderung auf Grund des Verhaltens ihrer niedermolekularen Modelle nur eine schwache oder keine Vernetzung durch Kombination von Radikalstellen zu erwarten war²⁷. Die folgende Zusammenstellung zeigt verschiedene solche Polymere, die analog den oben genannten Polyradikalen aus den monomeren Carbinolen durch Polymerisation, Chlorierung und Umsetzung mit Metall gewonnen wurden.

Einen anderen Typ von z.T. recht stabilen Kohlenstoff-Radikalen erhält man aus Fluorenderivaten. Während z.B. das 9-Phenylfluorenylradikal bei Zimmertemperatur vollständig dimerisiert ist und erst bei 100 °C eine merkliche Dissoziation eintritt, bewirkt der Ersatz der Phenylgruppe durch den Mesitylrest eine vollständige Dissoziation²⁸. Trotzdem sind bei dem aus

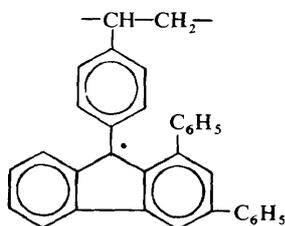
STABILE POLYMERE MIT UNGEPAARTEN ELEKTRONEN



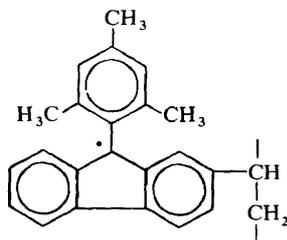
Fluorenol und *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid nach der Polymerisation zugänglichen Polymeren nach der Umsetzung analog wie bei den Polytritylradikalen bereits bei Zimmertemperatur Radikale nachweisbar, was auf die bei den Polymeren stärkere sterische Hinderung der Kombination zurückzuführen ist²⁷.



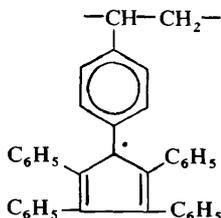
Stärker dissoziiert und damit noch weniger vernetzt sind die aus dem aus 1,3-Diphenylfluorenol und *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid erhältlichen Monomeren durch Polymerisation und entsprechende polymeranaloge Umsetzung gewonnenen Polyradikale:



Zu 100% dissoziiert und damit völlig unvernetzt zugänglich ist folgendes Polyradikal²⁷:



Stabile Polyradikale lassen sich ferner von den bereits lange bekannten^{29, 30} Pentaphenylcyclopentadienylradikalen ableiten. Infolge der vielen Mesomeriemöglichkeiten und der sterischen Hinderung sind die aus Tetraphenylcyclopentanon und *p*-Vinylphenylmagnesiumchlorid als Ausgangsprodukte zugänglichen Polyradikale selbst im Licht monatelang haltbar³¹.

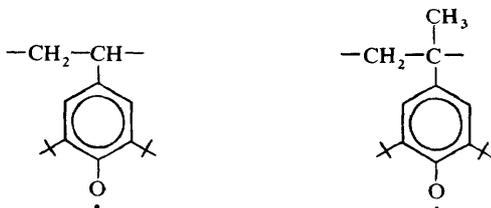


5. Polymere Sauerstoff-Radikale

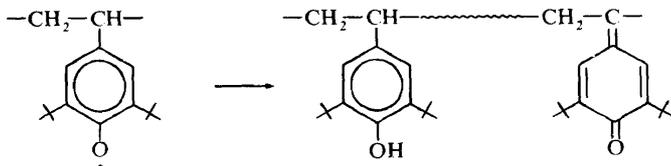
Die durch Sauerstoffeinwirkung auf Polyolefine erhältlichen polymeren Peroxyradikale wurden mehrfach untersucht (s. z.B. Lit. 32), und auch in Lignin und seinen Oxydationsprodukten auftretende freie Radikale konnten ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden³³, doch handelt es sich hier nicht um chemisch einheitlich aufgebaute Poly-Sauerstoff-Radikale. Dagegen sind verschiedene stabile niedermolekulare Oxyradikale bereits länger zugänglich; besonders stabil sind die von E. Müller³⁴ sowie von K. Dimroth³⁵ untersuchten Aroxye.

Die ersten stabilen Polyphenoxyradikale wurden von Braun und Meier aus Vinyl-2,6-di-*tert*-butylphenol und aus 4-Isopropenyl-2,6-di-*tert*-butylphenol erhalten³⁶.

Beide Monomere sind wegen ihrer phenolischen Gruppen nicht radikalisch polymerisierbar, können aber mit kationischen Initiatoren homo- und copolymerisiert werden. Bei der Homopolymerisation der Vinylverbindung entstehen jedoch nur unlösliche vernetzte Polymere, was vermutlich auf Übertragungsreaktionen mit den phenolischen Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Dagegen sind lineare Copolymere, z.B. mit Styrol oder α -Methylstyrol, mit nicht zu hohen Anteilen an Vinylphenol und bei niedrigen Polymerisationsumsätzen zugänglich. Aus der Isopropenylverbindung erhält man auch bei der Homopolymerisation unvernetzte lösliche Polymere. Die entsprechenden Polyphenoxyle entstehen durch Oxydation der Polymeren mit Bleidioxid in benzolischer Lösung unter Stickstoff. Die Polyisopropenylphenoxyle sind unter inerten Bedingungen ebenso stabil wie Tri-*tert*-butylphenoxyl; die aus der Vinylverbindung erhaltenen Polyradikale besitzen je



nach dem Radikalgehalt Halbwertszeiten von einigen Stunden und sind damit stabiler als ihr niedermolekulares Modell, wo die auch beim Polymeren beobachtete Disproportionierung sehr viel schneller geht:



6. ESR-Spektren der Polyradikale

Die ESR-Spektroskopie liefert den direkten Nachweis für das Vorliegen von Polyradikalen. Am Beispiel der Polyhydrazyle wurde zuerst gezeigt, dass die Auflösung der Spektren sehr stark von der Beweglichkeit der Polymerketten und von Wechselwirkungen zwischen den radikaltragenden Gruppen abhängt¹⁷. Es ist bekannt, dass bei höheren Radikalkonzentrationen eine Begrenzung der Auflösung durch die Spin-Spin-Wechselwirkung benachbarter Radikalstellen (exchange interaction) verursacht wird³⁷. Im festen Zustand ist die Auflösung der Spektren daher i.a. gering; in vielen Fällen erhält man nur eine einzelne Linie, deren Breite sich kaum mit der Temperatur ändert¹³. Auch in Lösung ist die Auflösung bei den Polyradikalen i.a. schlechter als bei ihren niedermolekularen Modellen; sie wird grösser, je geringer die Radikalkonzentration ist. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn in Copolymeren der Radikalgehalt durch Änderung der Zusammensetzung verringert wird.

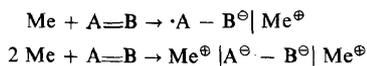
Da die Verringerung der Beweglichkeit eines Radikals ebenfalls eine Verbreiterung der Linien im ESR-Spektrum bewirkt³⁸, steigt bei der Untersuchung von gelösten Polyradikalen i.a. die Auflösung mit Erhöhung der Messtemperatur⁷.

Die Knäuelstruktur der gelösten Makromoleküle bedingt eine hohe lokale Radikalkonzentration und Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen schon bei molaren Konzentrationen, bei denen bei niedermolekularen Radikalen noch keine gegenseitige Beeinflussung beobachtet wird. Steigt die Radikalkonzentration noch weiter an, so findet man asymmetrische Spektren, wie sie für polykristalline Proben von niedermolekularen Radikalen³⁹, für eingefrorene Lösungen⁴⁰ oder für Polyradikale in festem Zustand erhalten werden. Dies beruht auf der Asymmetrie des g -Faktors und ist nicht auf eine Überlagerung der Spektren verschiedener Radikalsorten in der gleichen Probe zurückzuführen.

III. POLYRADIKALIONEN

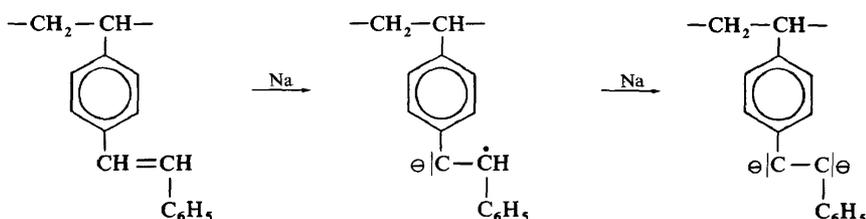
1. Darstellung

Durch Addition von Alkalimetallen an Doppelbindungen können Radikalanionen sowie Dianionen entstehen:

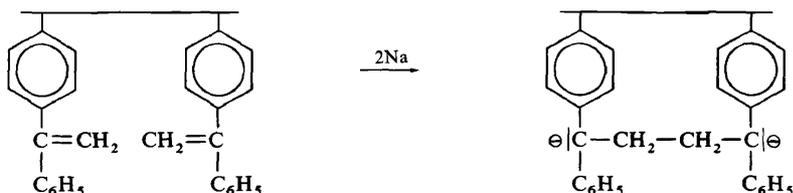


Als A=B können hierbei u.a. folgende Gruppen dienen: C=C, C=O, C=N, N=N, N=NO. Durch Anlagerung von Alkalimetallen an entsprechende Makromoleküle mit derartigen Resten erhält man Polyradikationen.

Aus Polyvinylbiphenyl und Polyvinyl-naphthalin bilden sich farbige Polyradikationen⁴¹. Aus Copolymeren mit *p*-Vinyl-trans-stilben-Grundbausteinen⁴² und Natrium entstehen in Tetrahydrofuran braune Polyradikationen; bei weiterer Zugabe von Natrium bilden sich Polydianionen:



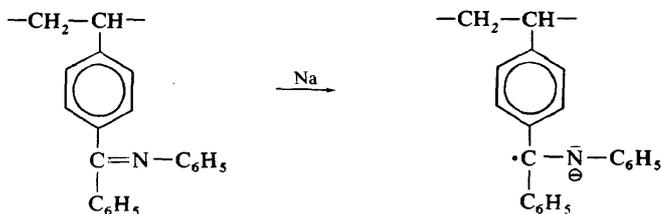
Dagegen bilden sich aus Copolymeren mit *p*-Vinyl- α,α -diphenyl-grundbausteinen mit Natrium sofort Dianionen, da die primär entstehenden Radikationen hier sofort dimerisieren⁴³:



Je nach Polymerkonzentration und -zusammensetzung treten dabei bevorzugt inter- oder intramolekulare Verknüpfungen ein, was Rückschlüsse auf die Knäuelgestalt und -durchdringung in Lösung gestattet⁴⁴.

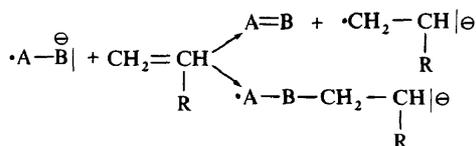
Bei der Anlagerung von Alkalimetallen an die Carbonylgruppe in Polyvinylbenzophenon (erhalten durch Polymerisation des Monomeren¹⁷ oder durch Benzoylierung von Polystyrol) entstehen polymere Metallketylen^{45, 46}.

Als Beispiel für Polyradikationen aus Polymeren mit C=N-Bindungen seien Alkalimetalladdukte polymerer Schiffscher Basen (Poly-*p*-vinylbenzophenonanil)⁴⁷ genannt:



2. Polymerisationsauslösung durch Polyradikationen

Radikationen können die Polymerisation von ungesättigten Monomeren entweder durch Elektronenübertragung oder durch Anlagerung starten:



Entscheidend ist die Orbital-Energie des Initiators; niedrige Orbital-Energie bewirkt eine hohe Elektronen-Affinität und damit eine geringere Neigung des Radikalanions zur Elektronenübertragung⁴⁸. In beiden Fällen verläuft die nachfolgende Polymerisation nach anionischem Mechanismus; eine radikalische Polymerisationsauslösung durch Radikationen wurde bisher nicht beobachtet.

An niedermolekularen Mono- und Dinatriumaddukten von Verbindungen mit C=C, C=O, C=N, N=N und N=NO-Gruppen wurde untersucht, wieweit sie zur Polymerisationsauslösung von Acrylnitril, Methylmethacrylat und Styrol geeignet sind und ob der Start dabei durch Elektronenübertragung oder unter Ausbildung einer Bindung zwischen Initiator und Monomerem erfolgt⁴⁹.

Polyradikationen aus Polymeren mit C=C-Doppelbindungen (trans-Stilben-Resten) starten die Polymerisation der drei Monomeren im wesentlichen durch Elektronenübertragung und nicht über Pfpfropfung; mit Styrol entstehen dabei 'lebende' Polymere⁴².

Rembaum *et al.* erhielten aus Poly-4-vinylbiphenyl und aus Poly-2-vinylnaphthalin mit Cäsium in Tetrahydrofuran bei -80°C Polyradikationen, die bei 0°C die Polymerisation von Äthylenoxyd durch anionische Pfpfropfung auslösen⁴¹.

Makromolekulare Radikalanionen aus Polymeren mit *p*-Vinylbenzophenon- oder *p*-Vinylbenzophenonanilgrundbausteinen starten die Pfpfropfcopolymerisation von Acrylnitril und Methylmethacrylat⁴⁷, während sie in Übereinstimmung mit dem Verhalten ihrer niedermolekularen Modelle⁴⁹ die Styrolpolymerisation nicht auslösen. Vom Mononatriumaddukt des Copolymeren aus *p*-Vinyl-*p'*-dimethylaminoazobenzol und Styrol wird nur Acrylnitril unter Aufpfpfropfung polymerisiert⁴⁷. In den genannten Fällen enthalten die Pfpfropfprodukte praktisch keine ungepfpfropften Rückgratpolymeren und keine freien Homopolymeren, wie durch Lösungsversuche gezeigt werden konnte.

Allerdings erfolgt die Metalladdition nicht gleichmässig an allen dazu befähigten Gruppen entlang der Polymerketten⁴⁷. Vielmehr ist aus den Ergebnissen von Pfpfropfcopolymerisationsversuchen mit makromolekularen Mononatriumaddukten der Copolymeren aus Vinylbenzophenon sowie Vinylbenzophenonanil und Styrol zu schliessen, dass besonders bei höheren Metallgehalten neben Monometalladdukten und noch nicht mit Metall umgesetzten Grundbausteinen auch zweifach umgesetzte Gruppen vorkommen; dadurch enthalten die Rückgratpolymeren verschieden aktive Initiatorstellen.

Schliesslich startet schon bei den entsprechenden niedermolekularen Initiatoren nicht jedes Molekül tatsächlich eine Polymerkette⁴⁹; deshalb muss man auch bei makromolekularen Initiatoren damit rechnen, dass bei Zugabe des aufzupfropfenden Monomeren nicht jede potentielle Startstelle wirklich mit einem Seitenzweig besetzt wird, zumal im Makromolekülknäuel diese Stellen sicher nicht immer frei zugänglich sind. Ausserdem ist zu erwarten, dass dadurch die Seitenzweige recht unterschiedlich lang werden. Aus diesen Gründen ist bisher bei anionischen Pfropfcopolymerisationen die Bildung sehr einheitlich aufgebauter Pfropfcopolymerer, an denen physikalische Messungen sinnvoll wären, nicht möglich gewesen.

III. POLYMERE ELEKTRONEN-DONATOR-ACCEPTOR-KOMPLEXE

Aus Molekülen mit niedriger Ionisierungsenergie, sogenannten Elektronendonatoren (D), und solchen mit hoher Elektronenaffinität, Elektronenacceptoren (E), können Molekülverbindungen entstehen, die als EDA-Komplexe bezeichnet werden:



Im Grundzustand liegt dabei Mesomerie zwischen einer neutralen und einer ionischen Grenzstruktur vor, wobei erstere normalerweise überwiegt. In manchen Fällen, insbesondere bei Komplexen aus starken Donatoren und starken Acceptoren oder bei Anregung durch Bestrahlung, kann der Elektronenübergang so weitgehend sein, dass solche Komplexe teilweise auch im Grundzustand schon aus Radikalionenpaaren bestehen und dann ESR-Signale zeigen.

Es gibt bisher nur relativ wenige Untersuchungen über hochmolekulare EDA-Komplexe mit weitgehendem Elektronenübergang. Beispiele sind Komplexe aus Poly-4-vinyl-4'-dimethylaminoazobenzol und 2,3-Dichlor-5,6-dicyanochinon (DDQ), die schon im Dunkeln bei Raumtemperatur ein Einlinien-ESR-Spektrum liefern⁵⁰. Genauere Untersuchungen liegen über Komplexe aus homopolymerem Dimethylaminostyrol bzw. Copolymeren mit Styrol vor⁵¹. Hier zeigen die Komplexe mit DDQ als Acceptor in Cyclohexanon schon im Dunkeln ESR-Signale; durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht kann auch bei Komplexen mit Chloranil die Radikalkonzentration soweit gesteigert werden, dass ein ESR-Spektrum auftritt. Die Komplexe mit DDQ in Cyclohexanon zeigen eine Hyperfeinstruktur (fünf äquidistante Linien mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:3:2:1), was auf die Kopplung des Radikalkations mit den beiden Stickstoffkernen des DDQ-Radikalanions zurückzuführen ist.

In allen bisher bekannten Fällen sind die Radikalkonzentrationen sehr niedrig; je nach Art des Polymeren und des Acceptors sind weniger als 0,01 bis 0,1 Prozent der Komplexe in Radikale dissoziiert, was jedoch auch von der Solvatation der Komplexe durch das verwendete Lösungsmittel abhängt.

LITERATUR

- ¹ S. E. Bresler und E. N. Kazbekov. *Fortschr. Hochpolym.-Forschg.* **3**, 688 (1964).
- ² G. H. Miller, D. Chock und E. P. Chock, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 3353 (1965).

STABILE POLYMERE MIT UNGEPAARTEN ELEKTRONEN

- ³ D. Braun, *J. Polym. Sci. C*, **24**, 7 (1968).
- ⁴ R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **4/5**, 1 (1968).
- ⁵ A. Henglein und M. Boysen, *Makromol. Chem.* **20**, 83 (1956).
- ⁶ A. Henglein, *Makromol. Chem.* **15**, 188 (1955); *Z. Naturforsch.* **10b**, 616 (1955).
- ⁷ D. Braun, I. Löflund und H. Fischer, *J. Polym. Sci.* **58**, 667 (1962).
- ⁸ D. Braun und G. Peschk, *Angew. Chem.* **80**, 1002 (1968).
- ⁹ M. Kinoshita und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **111**, 137 (1968).
- ¹⁰ F. A. Neugebauer, *Mh. Chem.* **97**, 853 (1966).
- ¹¹ M. Kinoshita und Y. Miura, *Makromol. Chem.* **124**, 211 (1969).
- ¹² Y. Kurusu, H. Yoshida et al. *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.* **72**, 1402 (1969).
- ¹³ O. H. Griffith, J. F. W. Keana, S. Rottschaefer und T. A. Warlick, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5072 (1967).
- ¹⁴ G. Drefahl, H.-H. Hörhold und K. D. Hofmann, *J. Prakt. Chem.* **37**, 91 und 137 (1968).
- ¹⁵ D. Braun und S. Hauge, *Makromol. Chem.* **150**, 57 (1971).
- ¹⁶ (a) J. D. Ingham, *J. Macromol. Sci. C*, **2**, 279 (1968).
 (b) P. Ferruti, D. Gill, M. P. Klein, H. H. Wang, G. Entine und M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3704 (1970).
- ¹⁷ D. Braun, W. Neumann und J. Faust, *Makromol. Chem.* **85**, 143 (1965).
- ¹⁸ D. Braun und R. J. Faust, *Mh. Chem.* **100**, 968 (1968).
- ¹⁹ D. Braun und R. J. Faust, *Makromol. Chem.* **121**, 205 (1969).
- ²⁰ R. F. Mayo und R. A. Gregg, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1284 (1948).
- ²¹ D. Braun, G. Arcache, R. J. Faust und W. Neumann, *Makromol. Chem.* **114**, 51 (1968).
- ²² C. S. Marvel, M. B. Mueller, C. M. Himel und J. F. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2771 (1939).
- ²³ J. R. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 591 (1963).
- ²⁴ W. Schlenk und E. Markus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 1666 (1914).
- ²⁵ H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, *Tetrahedron Letters (London)*, 249 (1968).
- ²⁶ H. A. Staab, H. Bretschneider und H. Brunner, *Chem. Ber.* **103**, 1101 (1970).
- ²⁷ D. Braun und W. Euler, unveröffentlichte Versuche.
- ²⁸ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949).
- ²⁹ K. Ziegler und B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 226 (1925).
- ³⁰ E. Müller und J. Müller-Rodloff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 665 (1936).
- ³¹ D. Braun, W. Euler, R. J. Faust und G. Peschk, unveröffentlichte Versuche.
- ³² J. C. W. Chien und C. R. Boss, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 571 (1967).
- ³³ C. Steelink, 'Stable free radicals in lignin and lignin oxidation products', in J. Marton, ed., *Lignin Structure and Reaction, Advances in Chemistry Series No. 59*, p 51. American Chemical Society: Washington, D.C. (1966).
- ³⁴ E. Müller und K. Ley, *Chemiker-Ztg.* **80**, 618 (1956); C. D. Cook und R. C. Woodworth, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 6242 (1953).
- ³⁵ K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, *Chem. Ber.* **90**, 2057 (1957).
- ³⁶ D. Braun und B. Meier, unveröffentlichte Versuche.
- ³⁷ D. J. E. Ingram, *Free Radicals as Studied by ESR*, Butterworths: London (1958).
- ³⁸ S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **25**, 890 (1956).
- ³⁹ J. S. Chalmers und Y. W. Kim, *J. Chem. Phys.* **44**, 112 (1966).
- ⁴⁰ P. D. Bartlett und J. M. McBride, IUPAC-Symposium 1966, *Pure Appl. Chem.* **15**(1), 102 (1967).
- ⁴¹ A. Reibaum, J. Moacanin und E. Cuddihy, *J. Polym. Sci. C*, **4**, 529 (1963).
- ⁴² D. Braun, F.-J. Quesada Lucas und W. Neumann, *Makromol. Chem.* **127**, 253 (1969).
- ⁴³ D. Braun, M. H. Tio und W. Neumann, *Makromol. Chem.* **123**, 29 (1969).
- ⁴⁴ D. Braun und F.-J. Quesada Lucas, *Makromol. Chem.* **142**, 313 (1971).
- ⁴⁵ D. Braun und I. Löflund, *Makromol. Chem.* **53**, 219 (1962).
- ⁴⁶ G. Greber und E. Egle, *Makromol. Chem.* **54**, 136 (1962).
- ⁴⁷ D. Braun, W. Neumann und G. Arcache, *Makromol. Chem.* **112**, 97 (1968).
- ⁴⁸ A. V. Tobolsky und D. B. Hartley, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1391 (1962).
- ⁴⁹ D. Braun und W. Neumann, *Makromol. Chem.* **92**, 180 (1966).
- ⁵⁰ D. Braun und G. Arcache, unveröffentlichte Versuche.
- ⁵¹ D. Braun und J. Sterzel, unveröffentlichte Versuche.