

# Über die thermische Polymerisation des Styrols

Versuch einer systematischen Betrachtung

Von

J. W. BREITENBACH<sup>1</sup>

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938.)

In einigen Arbeiten haben DOSTAL und MARK<sup>2</sup> theoretische Grundlagen zur Behandlung der Kinetik der Polymerisationsprozesse entwickelt. Seither wurde von verschiedenen Seiten versucht, zu präzisen Aufschlüssen über die Kinetik und weiterhin über den Reaktionsmechanismus der Wärmepolymerisation, besonders der des Styrols, zu gelangen.

Da wir selbst seit einiger Zeit mit experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiete beschäftigt sind, halten wir es für nützlich einmal die sowohl in chemischer als auch in kinetischer Hinsicht in Frage kommenden Möglichkeiten zusammenzustellen. Aus dieser Zusammenstellung werden sich Anhaltspunkte für eine Beurteilung der schon von anderen Autoren entwickelten speziellen Vorstellungen ergeben und weiters wird sich zeigen, in welcher Richtung die Durchführung von Versuchen zweckmäßig erscheint. Es sei hinzugefügt, daß sich unsere eigenen Arbeiten, über welche wir demnächst ausführlich berichten werden, naturgemäß im Rahmen der hier entwickelten Anschauungen bewegen.

Bevor auf das eigentliche Thema eingegangen wird, sei noch in wenigen Worten die geschichtliche Entwicklung gestreift. Die Entdeckung des Styrols erfolgte im Jahre 1839 durch den Berliner Apotheker E. SIMON<sup>3</sup> bei der Fraktionierung des Storaxöles. Von ihm wurde auch schon die Fähigkeit dieses

<sup>1</sup> Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Dr. K. SCHWARZ für viele wertvolle Diskussionen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>2</sup> H. DOSTAL und H. MARK, Trans. Faraday Soc. **32** (1935) 54; Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. — H. DOSTAL, Mh. Chem. **67** (1935) 1, 63 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 575, 637; **69** (1936) 424 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 1033; **79** (1937) 409 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 409.

<sup>3</sup> E. SIMON, Liebigs Ann. Chem. **31** (1839) 265.

Kohlenwasserstoffes, sich in eine kautschukartige Masse zu verwandeln, beobachtet. SIMON nannte sie Styroloxyd. Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet ist vor allem mit den Namen A. W. HOFMANN, A. KRONSTEIN und H. STOBBE<sup>4</sup> verbunden. Ihnen allen aber war es noch nicht möglich die Konstitution des Reaktionsproduktes zu ermitteln. Erst durch die grundlegenden Untersuchungen H. STAUDINGERS<sup>5</sup> wurde die Sachlage geändert. Die weitgehende Aufklärung des Baues der Polystyrole erlaubte nun auch Vorstellungen über den Mechanismus ihrer Bildung zu entwickeln und man konnte auch daran denken, die Gesetzmäßigkeiten der Bildungsreaktion zu studieren.

Der Aufbau des Polystyrols ist durch die Arbeiten STAUDINGERS in dem Sinne geklärt, daß es sich um ein Gemenge von Kettenmolekeln von verschiedener Länge handelt, in welchen die Monostyrolmolekel, unter Aufspaltung der Äthylenbindung, durch normale Hauptvalenzen verbunden sind.

Über die Länge der Ketten kann man, wenn man von den wenigen Messungen in der Ultrazentrifuge<sup>6</sup> absieht, durch osmotische und Viscositätsmessungen Aufschluß erhalten. Wenn auch die Gültigkeit der für die Auswertung der Viscositätsmessungen maßgebenden STAUDINGERSchen Beziehung gelegentlich angezweifelt wurde, so stellt sie zumindest eine so gute Näherung dar, daß ihre Anwendung für Serienmessungen, mit Rücksicht auf die Einfachheit der Methode, mit Recht eine allgemeine ist.

Die Untersuchungen von STAUDINGER und SCHULZ<sup>7</sup> zeigten, daß die Polymeren keine ganz einfachen Ketten, sondern daß sie je nach den Entstehungsbedingungen mehr oder weniger stark verzweigt sind. Diese aus Viscositäts- und osmotischen Messungen gewonnene Einsicht, wurde durch Messungen SIGNERS<sup>8</sup> über Strömungsdoppelbrechung bestätigt.

Eingehende Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion wurden ferner aus der Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes gezogen. Die ersten Messungen waren hier sämtliche durch ex-

---

<sup>4</sup> J. BLYTH und A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **53** (1845) 239. — A. KRONSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 4150. — H. STOBBE und G. POSNJAK, Liebigs Ann. Chem. **371** (1910) 259.

<sup>5</sup> H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin, Springer 1932.

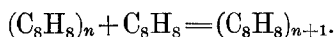
<sup>6</sup> R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 335; **17** (1934) 726.

<sup>7</sup> H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

<sup>8</sup> R. SIGNER, Helv. chim. Acta **19** (1936) 897.

perimentelle Mängel nicht brauchbar. So fanden STAUDINGER und FROST<sup>9</sup>, daß die Polymerisation des reinen flüssigen Styrols nach der nullten Ordnung verlaufe; MARK und RAFF<sup>10</sup> beobachteten deutlich ausgeprägte, wenn auch kurze Induktionsperioden; die ersten Messungen von SCHULZ und HUSEMANN<sup>11</sup>, denen schon ein hoher Grad von Genauigkeit zukam, wurden noch durch den Einfluß des Luftsauerstoffes beeinträchtigt. Einwandfreie Versuchsergebnisse wurden erstmalig von BREITENBACH und RUDORFER<sup>12</sup> erhalten; diese wurden später von SCHULZ und HUSEMANN<sup>13</sup> an reinem Styrol und von SÜSS, PILCH und RUDORFER<sup>14</sup> an Styrol in Lösung bestätigt und erweitert.

Die Zahl der in einer Kettenmolekel vereinigten Monomeren wechselt mit den Polymerisationsbedingungen und kann bis zu einigen Tausend betragen. Die Bildung eines solchen Körpers in einem Elementarakt ist ausgeschlossen. Die einfachste mögliche Annahme ist, daß eine sich immer wiederholende Anlagerung von Monomeren an die wachsende Kette stattfindet. Die charakteristische Reaktion der Polymerisation ist:



Lassen wir nun reines flüssiges Styrol durch Erhitzen auf eine geeignete Temperatur polymerisieren, so findet eine allmähliche Umwandlung des Monomeren in Polymeres statt. Während des Verlaufes der Polymerisation kann das System jederzeit in Polymeres und unveränderten Monomeres getrennt werden, und zwar sind, wenigstens bei nicht allzu großen Umsätzen, die verschiedenen Reaktionsdauer entsprechenden Produkte untereinander gleich. Das heißt es bilden sich sehr viele Polymolekel von sehr verschiedenem Molekelgewicht, doch bleibt das mittlere Molekelgewicht zeitlich unverändert. Das fanden zuerst STAUDINGER und FROST<sup>9</sup> an reinem flüssigen Styrol bei 60 und 100° C. Ausgedehntere Untersuchungen über diesen Punkt wurden von SCHULZ und HUSEMANN<sup>11 13</sup> und von SÜSS, PILCH und RUDORFER<sup>14</sup> angestellt.

Es beginnen also, je nach der gewählten Temperatur in einem Zeitraum von einigen Stunden bis Tagen, Kettenmoleküle

<sup>9</sup> H. STAUDINGER und W. FROST, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1936) 2351.

<sup>10</sup> H. MARK und R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275.

<sup>11</sup> G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.

<sup>12</sup> J. W. BREITENBACH und H. RUDORFER, Mh. Chem. **70** (1937) 37 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIB) **146** (1937) 37.

<sup>13</sup> G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 184.

<sup>14</sup> H. SÜSS, K. PILCH und H. RUDORFER, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 361.

zu wachsen, während eine einmal wachsende Kette höchstens in einigen Minuten <sup>11</sup> wahrscheinlich aber in noch viel kürzerer Zeit ihre endgültige Größe erreicht hat. Es handelt sich bei Beginn und Fortschritt des Kettenwachstums um zwei wohl zu unterscheidende Vorgänge, die man als Start und Wachstumsreaktion bezeichnet.

Die Ketten können ganz verschiedene Längen erreichen; sie müssen nach einer sehr wechselnden Wachstumsdauer die Fähigkeit weiter zu wachsen verlieren. Man könnte sich zwar vorstellen, daß mit zunehmender Größe die Ketten immer reaktionsträger werden und so eine Begrenzung des Wachstums erfolgt; aber erstens würde sich ein solcher Einfluß am meisten bei den ersten Wachstumsschritten, bei denen eine Vergrößerung auf das Doppelte, Eineinhalbfache usw. stattfindet, bemerkbar machen und dann wäre auch die Bildung sehr einheitlicher Polymeren zu erwarten. Es erfolgt somit auch der Abbruch des Kettenwachstums in einer besonderen Reaktion.

Wenn schließlich die Polystyrolketten nicht einfach, sondern verzweigt sind, kommt noch eine Reaktion dazu, in der eben die Verzweigungsstellen gebildet werden.

Das Schema der Teilreaktion, für welche wir übersichtshalber die von den verschiedenen Autoren gebrauchten Bezeichnungen zusammenstellen, sieht daher folgendermaßen aus:

1. Startreaktion (Primär-, Aktivierungs-, Keimbildungsreaktion).
2. Wachstumsreaktion (Polymerisationsreaktion).
3. Abbruchsreaktion (Desaktivierungsreaktion).
4. Verzweigungsreaktion.

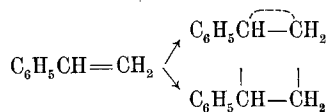
### **Chemismus der Teilreaktion.**

Der naheliegendste Gedanke ist, daß die Startreaktion in einer Aktivierung der Äthylendoppelbindung besteht. Entweder kommt die Doppelbindung in einen energetisch angeregten Zustand und ist dann zu Additionen besonders befähigt <sup>15</sup> oder es wird eine von den Bindungen vollständig gelöst und jedes der beiden Kohlenstoffatome kann für sich weiterreagieren, in letzterem Falle verläuft die Polymerisation über freie Biradikale <sup>16</sup>. Beide Arten der Aktivierung können einerseits zustande kommen durch ge-

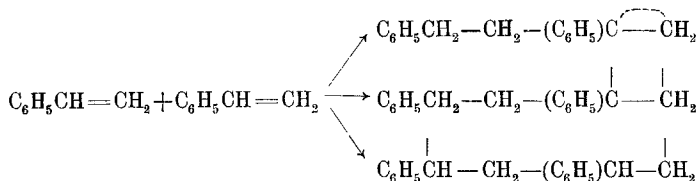
<sup>15</sup> J. RISI und D. GAUVIN, *Canad. Journ. Res.* **14** Sect. B. (1936) 255.

<sup>16</sup> H. STAUDINGER, *Die hochm. org. Verbindungen*, Seite 223.

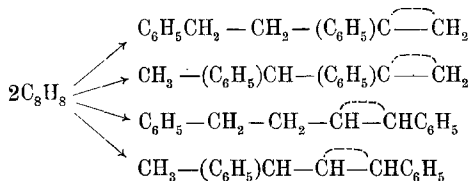
eignete Interferenz der Schwingungsenergie innerhalb einer Molekel, monomolekulare Startreaktion:



andererseits aber auch durch geeignete Reaktion zweier Molekel miteinander, bimolekulare Startreaktion:



Aus der Tatsache, daß die beiden Äthylenkohlenstoffe des Styrols nicht gleichwertig sind, ergeben sich für die beiden ersten bimolekularen Reaktionen vier, für die dritte drei verschiedene Möglichkeiten; wir geben sie hier der Kürze halber nur für die erste wieder:



Für den Fall, daß die aktivierte Molekel eine besonders große Additionsfähigkeit besitzt, muß man bedenken, daß bei der Addition einer weiteren Styrolmolekel, an dieser eine C—H-Bindung gelöst wird und die beiden Bruchstücke angelagert werden. Diese Reaktion ist aber auch so möglich, daß zuerst die C—H-Bindung aktiviert wird und diese mit einer normalen Doppelbindung reagiert.

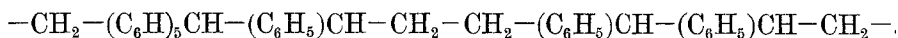
Das Wachstum besteht aus sehr vielen rasch aufeinanderfolgenden Reaktionen. Darin liegt eine gewisse Ähnlichkeit mit den in Gasphase verlaufenden Kettenreaktionen und so hat man auch versucht, und zwar als erster STAUDINGER<sup>16</sup> die Polymerisation von diesem Gesichtspunkt aus zu deuten.

Vom energetischen Standpunkt wird man dagegen kein Bedenken haben, denn es verläuft jeder Wachstumsschritt exotherm und von einer angeregten Molekel ausgehend, ist mehr Energie zur Verfügung als es zur Herstellung der aktiven Konfiguration am Kettenende bedurfte. Bezüglich dieser Konfiguration wird man

annehmen, daß sich immer dieselbe neu bildet, die erstmalig bei der Startreaktion entstand. Die bei der Startreaktion diskutierten Möglichkeiten sind sinngemäß zu übertragen. Ist die aktive Molekel ein Biradikal, dann können die beiden dreiwertigen Kohlenstoffatome unabhängig voneinander reagieren; es ist ein Wachsen der Kette nach zwei Seiten möglich. Dagegen wächst die Kette mit einer aktiven Doppelbindung nur nach einer Seite.

Es ist klar, daß der zweite Wachstumsschritt der monomolekularen Keime gleich ist dem ersten der entsprechenden bimolekularen.

Nach den Untersuchungen STAUDINGERS<sup>17</sup> scheinen die Polystyrole tatsächlich regelmäßig aufgebaut zu sein, so daß immer auf ein durch Phenyl substituiertes Kohlenstoffatom ein nicht substituiertes folgt. Nach MIDGLEY, HENNE und LEICESTER<sup>18</sup> kommt ihnen aber folgender Bau zu:



Danach muß man von vorneherein zwei verschiedene Arten von Anlagerung in Betracht ziehen.

1. Es lagern sich zwei verschiedene Kohlenstoffatome (substituiert und nicht substituiert) aneinander (STAUDINGER),
2. Es lagern sich zwei gleiche Kohlenstoffatome (substituiert und substituiert oder nicht substituiert und nicht substituiert) aneinander (MIDGLEY).

Im Gegensatz zu diesen Wachstumsmechanismen, die sämtliche eine Energiekette zur Voraussetzung haben, nimmt WHITBY<sup>19</sup> eine stufenweise Addition an, was aber, besonders nach den Versuchen von RISI und GAUVIN<sup>15</sup> nicht der Wirklichkeit zu entsprechen scheint.

Für die Möglichkeiten der Abbruchsreaktionen muß man von vorneherein solche für Biradikale und solche für aktivierte Doppelbindungen unterscheiden. Ein dreiwertiges Kohlenstoffatom kann offenbar abgesättigt werden, wenn es sich mit einem zweiten solchen verbindet. Daß die beiden Kettenenden sich auf diesem Wege vereinigen ist bei längeren Ketten sehr unwahrscheinlich. Außerdem würden dadurch hochmolekulare Ringe entstehen und das ist nach STAUDINGER nicht der Fall<sup>5</sup>. Vereinigen sich aber

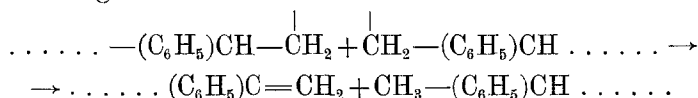
<sup>17</sup> H. STAUDINGER und STEINHOFER, Liebigs Ann. Chem. 517 (1935) 35.

<sup>18</sup> T. MIDGLEY, A. L. HENNE und H. M. LEICESTER, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1961.

<sup>19</sup> G. S. WHITBY, Trans. Faraday Soc. 32 (1935) 315.

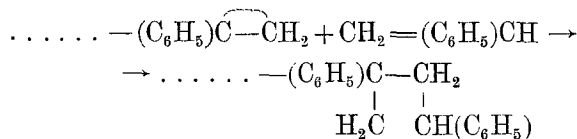
zwei dreiwertige Kohlenstoffe von verschiedenen Ketten, so müßte, wenn dies die einzige Abbruchsreaktion wäre, die Reaktion so lange weitergehen bis sämtliches vorhandenes Styrol sich in einer Molekel vereinigt hätte.

Es bleibt noch die Möglichkeit, daß zwei solche Radikale sich nicht vereinigen sondern unter Wasserstoffaustausch miteinander reagieren<sup>17</sup>:

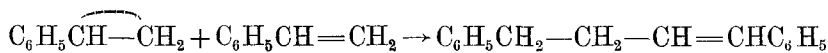


Dasselbe ist prinzipiell auch innerhalb eines Biradikals möglich<sup>20</sup>.

Wird während des Wachstums immer wieder eine aktive Doppelbindung an einem Kettenende gebildet, so spricht die experimentell sichergestellte Homogenität<sup>14</sup> der Reaktion dagegen, daß eine Desaktivierung durch bloßen Zusammenstoß erfolgen kann. Da nach den Befunden STAUDINGERS<sup>21</sup> auch kein Einbau fremder Molekel in die Polystyrole stattfindet bleibt als Abbruchsreaktion nur die Reaktion einer aktiven Molekel mit einer normalen oder angeregten Mono- oder Polystyrolmolekel oder eine innermolekulare Absättigung der aktiven Doppelbindung. Die erste Reaktion kann zu einem Cyclobutanring führen, z. B.:



wobei Addition in Cis- oder Transstellung erfolgen kann. Es kann aber auch eine von den als Wachstumsmöglichkeiten angeführten Reaktionen in Wirklichkeit einen Abbruch bedeuten. Man kann sich vorstellen, daß z. B. durch:



die Doppelbindung blockiert wird und ein Weiterwachsen unmöglich ist. Als Beispiel für eine innermolekulare Absättigung kann die von RISI und GAUVIN<sup>14</sup> angenommene Hydrindenringbildung dienen.

Zur Erklärung der Verzweigung haben STAUDINGER und SCHULZ<sup>7</sup> in Betracht gezogen, daß neben der Aktivierung der

<sup>20</sup> H. DOSTAL und R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 417.

<sup>21</sup> H. STAUDINGER, Bie hochm. org. Verbindungen, Seite 221.

Doppelbindung auch eine solche des Benzolringes durch Umlagerung in eine chinoide Form stattfinden kann. Mehr Wahrscheinlichkeit hat vielleicht die Bildung von Verzweigungen durch Aneinanderwachsen von Ketten für sich<sup>22</sup>. Es können entweder zwei aktivierte Molekel so miteinander reagieren, daß nur eine Doppelbindung abgesättigt wird und die zweite das Weiterwachsen bewirkt, oder aber es enthält auch das desaktivierte Polymere noch eine Doppelbindung und kann mit dieser als Seitenkette in einem solchen wachsenden Keim eingebaut werden.

Es wäre überhaupt für die Kenntnis des Reaktionsmechanismus von großer Bedeutung zu wissen, ob in den fertig gebildeten Polymeren noch Doppelbindungen vorhanden sind und wenn ja, wieviele in einer Molekel. Die experimentelle Bearbeitung dieser Frage stößt aber eben infolge der Größe der zu untersuchenden Molekel auf bis jetzt noch nicht gelöste Schwierigkeiten. Es sei nun auf die widersprechenden Befunde von STAUDINGER<sup>17</sup> und WHITBY<sup>19</sup> verwiesen. Neuerdings wurde von RISI und GAUVIN<sup>15</sup> durch Untersuchung der Bromaddition gezeigt, daß niedrig polymere Produkte gesättigt sind. Auch SIGNER<sup>23</sup> findet in den Ramanspektren keine Frequenzen die einer Doppelbindung entsprechen.

### Kinetik.

Eine weitere Auswahl unter den angeführten Reaktionsmöglichkeiten soll durch eine kinetische Analyse des Vorganges versucht werden. Die folgenden Betrachtungen gelten naturgemäß nur für die homogene, thermische Polymerisation in verdünnter Lösung. Fig 1 gibt das kinetische Schema.  $M$  bedeutet Monostyrol,  $A$  aktivierte Molekel,  $P$  Polystyrol. Die Indizes von  $A$  geben an wieviel Monostyrolmolekel das Aktivierte enthält, die von  $P$  aber deuten nur an aus welchem  $A$  es entstanden ist und sagen nichts über die Molekelgröße.

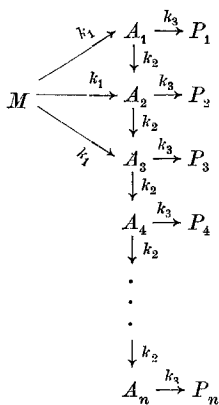


Fig. 1.

$k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  sind die Reaktionskonstanten für Keimbildung, Wachstum und Abbruch:

Nimmt man an, daß  $k_2$  und  $k_3$  von der Kettenlänge unabhängig ist, so sieht man leicht, daß für eine gegebene stationäre Konzentration der  $A$  ein

<sup>22</sup> P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 241.

<sup>23</sup> R. SIGNER und G. WEILER, Helv. chim. Acta **15** (1932) 649.



bestimmter Bruchteil  $\alpha$  der  $A_n$  zu  $A_{n+1}$  weiterwachsen wird, während  $(1-\alpha)$  zu  $P_n$  stabilisiert wird. Die Konzentration der  $A_n$  ist also gegeben durch:

$$[A_n] = [A_1] \alpha^{n-1}.$$

Daraus erhält man für *differentiellen* Umsatz eine bestimmte Verteilung der Polymerisationsgrade im Polymeren, die zuerst von SCHULZ<sup>24</sup> abgeleitet wurde.

Es müssen nun für die einzelnen Schritte dieses Schemas bestimmte Annahmen gemacht werden.

Die Startreaktion die eine Umwandlung des Monomeren betrifft, sei in Bezug auf dieses von der ersten, zweiten oder dritten Ordnung:

$$\frac{dc^*}{dt} = k'_1 c, \quad \frac{dc^*}{dt} = k''_1 c^2, \quad \frac{dc^*}{dt} = k'''_1 c^3.$$

Es sei angenommen, daß jeweils die Aktivierung immer nur auf *eine* bestimmte Art erfolge. Es sollen also z. B. nicht gleichzeitig zwei Aktivierungsreaktionen von verschiedener Ordnung stattfinden.

Die Wachstumsreaktion, als Reaktion des Keimes mit dem Monomeren sei:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^* c.$$

Wie wir gesehen haben, bestehen für das Wachstum eine ganze Reihe von Möglichkeiten. Es ist durchaus möglich, daß sich die bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Hauptprodukte in ihre Struktur unterscheiden, wenn eben die betreffenden Reaktionen eine verschiedene Aktivierungsenergie besitzen. Durch das Wachstum wird Monomeres verbraucht, die Konzentration der Keime aber unverändert gelassen. Voraussetzung für diese einfache Form ist, daß die Reaktionsfähigkeit der Keime, d. h. die *Konstante* der Wachstumsreaktion, unabhängig von ihrer Länge ist.

Die Abbruchsreaktion durch welche die Keime verbraucht werden, sei von der ersten oder zweiten Ordnung und im letzteren Falle entweder eine Reaktion zwischen Keim und Monomeren oder zwischen zwei Keimen:

$$-\frac{dc^*}{dt} = k'_3 c^*, \quad -\frac{dc^*}{dt} = k''_3 c^{*2}, \quad -\frac{dc^*}{dt} = k'''_3 c^* c.$$

Besteht die Möglichkeit für einen Abbruch nach der ersten und zweiten Ordnung nebeneinander, so kann bei kleineren Konzentrationen ersterer, bei größeren letzterer überwiegen.

<sup>24</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

Es bedeutet:  $c$  die Konzentration des Monomeren,  $c^*$  die der aktivierten Molekel ohne Rücksicht auf ihre Größe.

Ist die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion groß gegenüber der der anderen Teilreaktionen, und das trifft ja, wenn die mittlere Kettenlänge der gebildeten Polymeren nicht allzu klein ist, hier durchaus zu, so ist nur sie für den Verbrauch des Monomeren maßgebend. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist daher:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^* c.$$

Um diesen Ausdruck mit den experimentellen Befunden zu vergleichen, müssen wir  $c^*$  als Funktion von  $c$  darstellen. Dazu bedenken wir, daß gemäß unseren Annahmen aktivierte Molekel nur durch die Startreaktion erzeugt und durch die Abbruchreaktion vernichtet werden. Für genügend kleine Umsätze wird, nach einer kurzen Induktion, das  $c^*$  stationär werden und den Wert dafür erhalten wir durch Gleichsetzen der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten.

Tabelle 1 gibt diese Werte für die von uns gewählten einfachen Fälle.

Tabelle 1.

Stationäre Konzentration der angeregten Molekel  $c^*$ .

	$k'_3 c^*$	$k''_3 c^{*2}$	$k'''_3 c^* c$	Abbruch
$k'_1 c$	1. $\frac{k'_1}{k_3} c$	4. $\left(\frac{k'_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} c^{\frac{1}{3}}$	7. $\frac{k'_1}{k_3}$	
$k''_1 c^2$	2. $\frac{k''_1}{k_3} c^2$	5. $\left(\frac{k''_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} c$	8. $\frac{k''_1}{k_3} c$	
$k'''_1 c^3$	3. $\frac{k'''_1}{k_3} c^3$	6. $\left(\frac{k'''_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} c^{\frac{2}{3}}$	9. $\frac{k'''_1}{k_3} c^2$	
Start				

Mit den  $c^*$ -Werten aus Tabelle 1 erhält man für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit die in Tabelle 2 zusammengestellten Ausdrücke.

Tabelle 2.  
Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $-\frac{dc}{dt}$

1. $\frac{k_1' k_2}{k_3'} c^2$	4. $\left(\frac{k_1'}{k_3''}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 c^{\frac{3}{2}}$	7. $\frac{k_1' k_2}{k_3''} c$
2. $\frac{k_1'' k_2}{k_3'} c^3$	5. $\left(\frac{k_1''}{k_3'}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 c^2$	8. $\frac{k_1'' k_2}{k_3''} c^2$
3. $\frac{k_1''' k_2}{k_3'} c^4$	6. $\left(\frac{k_1'''}{k_3''}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 c^{\frac{5}{2}}$	9. $\frac{k_1''' k_2}{k_3'''} c^3$

Es muß sich also tatsächlich aus der Ordnung der Bruttoreaktionen schon eine gewisse Auswahl unter den möglichen Teilreaktionen treffen lassen. Man sieht aber andererseits, daß z. B. eine experimentell gefundene 2. Ordnung der Reaktion schon nach diesem einfachen Schema sich durch drei verschiedene Ansätze darstellen lassen würde.

Es kommt weiters darauf an, die zweite experimentell zugängliche Größe, den mittleren Polymerisationsgrad kinetisch zu verwerthen. Hier betrachten wir die Messungen von SÜSS, PILCH und RUDORFER<sup>14</sup>. Sie ergeben, daß diese Größe abhängig ist vom Lösungsmittel, von der Polymerisationstemperatur und von der Anfangskonzentration des Monomeren. Für einen genügend kleinen Umsatz, bei welchem die Änderung der Konzentration des Monomeren vernachlässigt werden kann, bleibt der mittlere Polymerisationsgrad unter sonst gleichen Verhältnissen konstant. Es entspricht jeder aktivierten Molekel im Mittel die gleiche Anzahl gebundener Monomeren. Man erhält die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, indem man die Aktivierungsgeschwindigkeit mit der Anzahl des im Mittel gebundenen Monomeren, dem mittleren Polymerisationsgrad multipliziert<sup>25 11</sup>.

$$v_B = v_1 \bar{P}$$

und

$$\bar{P} = \frac{v_B}{v_1}$$

Für bi- bzw. trimolekulare Keime erhält man entsprechend:

$$\bar{P} = 2 \frac{v_B}{v_1}, \quad \bar{P} = 3 \frac{v_B}{v_1}$$

<sup>25</sup> M. W. MELVILLE, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 258.

Aus unseren Ansätzen für Aktivierungs- und Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ergeben sich für  $\bar{P}$  folgende Formen:

Tabelle 3.  
Mittlerer Polymerisationsgrad.  $\bar{P}$ .

Start	$\bar{P}$		
$k_1' c$	1. $\frac{k_2}{k_3} c$	4. $(k_1' k_3'')^{-\frac{1}{2}} k_2 c^{\frac{1}{2}}$	7. $\frac{k_2}{k_3'}$
$k_1'' c^2$	2. $\frac{k_2}{k_3} c$	5. $(k_1'' k_3'')^{-\frac{1}{2}} k_2$	8. $\frac{k_2}{k_3'}$
$k_1''' c^3$	3. $\frac{k_2}{k_3} c$	6. $(k_1''' k_3'')^{-\frac{1}{2}} k_2 c^{-\frac{1}{2}}$	9. $\frac{k_2}{k_3'}$
Allgemein	$K c^n$		

Für höhermolekulare Keime sind die  $\bar{P}$ -Werte aus dieser Tabelle noch mit der Anzahl der Monomeren im Keim zu multiplizieren.

Will man nun eine Auswahl unter diesen Möglichkeiten treffen, so kann man wohl als experimentell genügend gesichert annehmen, daß der mittlere Polymerisationsgrad mit steigender Anfangskonzentration des Monomeren zunimmt, d. h. es kommen überhaupt nur die Fälle 1, 2, 3 und 4 in Betracht.

Vergleicht man mit Tabelle 2, so scheidet auch 3 als sehr unwahrscheinlich aus. Eine Entscheidung zwischen 1, 2 und 4 sollte durch Bestimmung der Ordnung der Bruttoreaktion möglich sein.

Ganz allgemein ist der mittlere Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes eine Funktion der Konzentration des Monomeren. Messen kann man ihn immer nur an einem in der Zeit vom Reaktionsbeginn bis zu dem betrachteten Zeitpunkt gebildeten Produkt. Um diesen integralen mittleren Polymerisationsgrad eines während des Konzentrationsabfalles des Monomeren von  $C_0$  bis  $C_t$  entstandenen Polymeren zu berechnen, wird man allgemein setzen:

$$\bar{P}_{c_0 \rightarrow c_t} = \frac{\sum_i n_i \bar{P}_i}{\sum_i n_i}$$

wo  $n_i$  die Zahl der innerhalb eines so kleinen Bereiches gebildeten polymeren Molekel ist, daß man darin die Konzentration des Monomeren und damit den mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}_i$  konstant setzen kann.

Die Zahl der Mole Polystyrol im Liter,  $N_P$ , kann erhalten werden aus:

$$N_P = \int_0^{c_P} \frac{dc_P}{K'(c_A - c_P)^n}$$

wenn das mittlere Molekulargewicht:

$$104 \cdot \bar{P} = K'(c_A - c_P)^n$$

und wo  $c_A$  die Ausgangskonzentration des Monomeren,  $c_P$  die Konzentration des Polymeren beim betrachteten Umsatz ist, beide in Gramm pro Liter.

Für

$$104 \cdot \bar{P} = K'(c_A - c_P)$$

erhält man

$$N_P = \frac{1}{K'} \ln \frac{c_A}{c_A - c_P}$$

und

$$\bar{P} = \frac{K' c_P}{104 \cdot \ln \frac{c_A}{c_A - c_P}}$$

Für nicht allzu große Umsätze gilt die Näherung:

$$\bar{P} \xrightarrow{c_0 \rightarrow c_t} \frac{c_0 + c_t}{2}$$

SCHULZ<sup>24</sup> leitet den mittleren Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes aus der Konkurrenz der simultan verlaufenden Wachstums- und Abbruchsreaktion her. Er erhält:

$$\bar{P} = \frac{v_2}{v_3}$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit

$$\bar{P} = \frac{v_B}{v_1}$$

da wie wir oben gezeigt haben,

$$v_B = v_2$$

und

$$v_1 = v_3$$

ist. Überdies kommt SCHULZ, wie schon erwähnt, zu ganz bestimmten Angaben über die nach einem solchen Mechanismus zu erwartenden Verteilung der einzelnen Polymerisationsgrade im Polymeren. Eine experimentelle Bestätigung dieser Verteilungsfunktion wäre zweifellos eine außerordentliche Stütze des Reak-

tionsmechanismus. Hier muß man beachten, daß die SCHULZsche Ableitung für ein konstantes Verhältnis der Geschwindigkeiten  $v_2$  und  $v_3$  gilt, welche Voraussetzung allgemein nur für kleine Umsätze erfüllt wird. Betrachtet man Polymerisate, die durch größere Umsätze entstanden sind, so werden sich die den verschiedenen Geschwindigkeitsverhältnissen entsprechenden Verteilungen überlagern, wie das schon SCHULZ<sup>24</sup> in einem einfachen Fall gezeigt hat.

Wird der Polymerisationsgrad, wie üblich, auf viscosimetrischem Wege ermittelt, so entsteht eine weitere Schwierigkeit. Für ein Polymerisat mit der SCHULZschen Verteilung gilt nämlich zwischen dem viscosimetrischen und dem wahren mittleren Polymerisationsgrad die folgende Beziehung:

$$\bar{P}_{\text{visc}} = 2\bar{P}$$

Nun hat aber ein über einen größeren Konzentrationsbereich gebildetes Polymeres nicht mehr diese Verteilung und da wie schon KERN<sup>26</sup> nachgewiesen hat in einem Gemisch der viscosimetrische mittlere Polymerisationsgrad immer höher ist als der wahre, kann man die Viscosität von Polymerisaten, die verschiedenen Umsätzen entsprechen nicht ohne weiters miteinander vergleichen. Dieser Hinweis erscheint wichtig, da aus solchen Vergleichen schon sehr weitgehende kinetische Schlüsse gezogen wurden<sup>11</sup>.

In unser kinetisches Schema haben wir die Verzweigungsreaktion nicht miteinbezogen. Das ist nicht ganz willkürlich, denn erstens fehlen zur Zeit noch die experimentellen Hilfsmittel um die Kettenverzweigungen wirklich exakt nachzuweisen und dann lassen sich doch Versuchsbedingungen realisieren, unter welchen unverzweigte Ketten gebildet werden<sup>7</sup>.

Will man aber die Verzweigung berücksichtigen, so kann man im Einklang mit den diskutierten chemischen Möglichkeiten setzen:

$$\frac{dc_v}{dt} = k'_4 c^*, \quad \frac{dc_v}{dt} = k''_4 c^{*2}, \quad \frac{dc_v}{dt} = k'''_4 c^* c_P$$

wobei  $c_v$  die Konzentration der Verzweigungsstellen,  $c_P$  die des Polymeren ist.

Die erste Reaktion bedeutet eine zusätzliche Aktivierung, die zweite Wachstum und Abbruch zugleich, die dritte nur Wachstum. In den ersten beiden Fällen hat die Verzweigungsreaktion

<sup>26</sup> W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1439.

Einfluß auf alle der Messung zugänglichen Größen, im letzten läßt sie die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion unverändert.

Zuerst von SCHULZ<sup>24</sup> aufgeworfen und dann von FLORY<sup>22</sup> ausführlich diskutiert wurde die Frage, ob der Abbruch des Wachstums einer individuellen Kettenmolekel auch mit dem Abbruch einer Energiekette zusammenfallen müsse. Nimmt man mit FLORY an, daß dies nicht der Fall ist, dann ändert sich die Beziehung zwischen mittlerem Polymerisationsgrad, Start- und Bruttoreaktionsgeschwindigkeit; es ist:

$$v_B = v_1 n \bar{P}$$

wo  $n$  die Zahl der im Mittel auf eine Energiekette entfallenden Kettenmolekel ist. An unseren Ansätzen für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wird dadurch nichts geändert, solange nur die Dauer der Energiekette genügend klein gegen die gesamte Reaktionsdauer bleibt. Eine Bestimmung der Größe  $n$ , die dann für die kinetische Auswertung des mittleren Polymerisationsgrades von Bedeutung wäre, ließe sich vielleicht durch Bestimmung von Quantenausbeuten bei Photopolymerisationen durchführen.

Wir wollen nun sehen, wie weit die bisher von verschiedenen Autoren gemachten speziellen Annahmen mit unserem allgemeinen Schema verträglich sind.

In den schon mehrfach zitierten Arbeiten von SCHULZ und HUSEMANN wird zunächst festgestellt, daß die Bruttoreaktion bei der Polymerisation des reinen flüssigen Styrols nach der ersten Ordnung verläuft und daß die mittlere Kettenlänge, des bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Polymeren zeitlich konstant bleibt. Ein Blick auf Tabelle 2 und 3 zeigt uns, daß ein solcher Befund durch die Ansätze:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c \\ v_2 &= k_2 c^* c \\ v_3 &= k_3 c^* c \end{aligned}$$

wiedergegeben kann.

Hingegen setzen SCHULZ und HUSEMANN:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c \\ v_2 &= k_2 c^* c \\ v_3 &= k_3 c^{*2}. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich aber für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit:

$$v_B = \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 c^{\frac{3}{2}}$$

für den mittleren Polymerisationsgrad:

$$\bar{P} = (k_1 k_3)^{-\frac{1}{2}} k_2 c^{\frac{1}{2}}.$$

Zu dem Ergebnis für  $\bar{P}$  kommen die Autoren auch selbst. Die Diskrepanz mit den Experimenten wird so erklärt, daß das Polymere gegenüber dem Monomeren sich wie ein makroskopischer Körper verhält und nicht verdünnend wirkt, die Konzentration des Monomeren also konstant bleibt. Es wird dabei übersehen, daß ja für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der gleiche Effekt gelten und diese daher von der nullten Ordnung sein müßte. Außerdem bleibt noch der Widerspruch zwischen der beobachteten und der berechneten Ordnung der Bruttoreaktion. Es ist jedoch sehr fraglich, ob die beobachtete erste Ordnung irgendeine kinetische Bedeutung besitzt. Um das zu beurteilen, müssen wir zusehen, auf welchem Weg die Autoren die Reaktionsordnung feststellen. Das geschieht nicht durch Variierung der Anfangskonzentration, was bei Versuchen mit reinen Substanzen naturgemäß unmöglich ist, sondern sie wird erhalten aus dem zeitlichen Konstantbleiben der für eine Reaktion erster Ordnung berechneten Konstanten bis zu einem Umsatz von 90%. Nun ist es aber sehr unwahrscheinlich, daß die verschiedenen Teilreaktionen in einem Medium von Mono- und Polystyrol numerisch dieselbe Konstante besitzen, man muß sich daher wohl hüten, die Tatsache, daß eine aus ihnen zusammengesetzte Reaktion beim kontinuierlichen Übergang der beiden Medien ineinander angenähert (denn ein kleiner Gang der Konstanten wird auch von SCHULZ und HUSEMANN beobachtet) nach der ersten Ordnung verläuft, ohneweiters auf die Kinetik der Reaktion zu beziehen.

Schließlich messen SCHULZ und HUSEMANN noch die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades des am Anfang der Reaktion gebildeten Produktes in Toluollösung und finden, daß sich diese Abhängigkeit in Übereinstimmung mit ihren Ansätzen wiedergeben läßt durch:

$$\bar{P} = K\sqrt{c}.$$

Hier muß man offenbar denselben Einwand wie gegen die Interpretation der ersten Ordnung der Bruttoreaktion machen. Es wird nämlich stillschweigend vorausgesetzt, daß der numerische Wert der Reaktionskonstanten der Wachstums- und Abbruchsreaktion unabhängig davon ist, ob sie in reinem Styrol oder in Styrol-Toluol-Mischungen stattfinden, eine Annahme, die nach allem was man bei vielen anderen Reaktionen über den Einfluß des Lösungsmittels weiß, zumindest erst einer eingehenden experimentellen Begründung bedürfte.



Setzt man, in Übereinstimmung mit Tabelle 3:

$$\bar{P} = Kc^n$$

dann ist, wenn man binäre Flüssigkeitsgemische von verschiedenem Konzentrationsverhältnis vergleicht, die Proportionalitätskonstante allgemein eine Funktion dieses Verhältnisses von der empirisch zu ermittelnden Form:

$$K = A + Bc + Cc^2 + Dc^3 + \dots$$

Man muß zuerst in verdünnten Lösungen, wo eine Veränderung der Konzentration des Monomeren keine Veränderung des Reaktionsmediums bedeutet, die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades ermitteln und kann damit, wenn dies überhaupt für den Reaktionsmechanismus von Interesse ist, die Abhängigkeit des  $K$  vom Mischungsverhältnis bestimmen.

Aus dieser kurzen Betrachtung ergibt sich, daß wohl die allgemeinen Ansätze, die von SCHULZ und HUSEMANN für den Polymerisationsmechanismus des Styrols gemacht wurden, von Bedeutung sind, daß aber ihre speziellen Annahmen über die einzelnen Teilreaktionen bis jetzt experimentell nicht gestützt sind.

Dasselbe gilt auch für die Folgerungen, die SUESS, RUDORFER und PILCH<sup>14</sup> aus ihren Versuchen über die Polymerisation des Styrols in verschiedenen Lösungsmitteln ziehen.

Diese Folgerungen sind:

$$v_1 = k_1 c^2 + k_2 (N-c)c$$

$$v_2 = k_w c^* c$$

$$v_3 = k_3 c^* c + k_4 c^* (N-c).$$

Hier ist  $(N-c)$  die molare Konzentration des Lösungsmittels, die also in die Kinetik des Vorganges eingeführt wird. Durch die Zusatzannahme

$$k_1/k_2 = k_3/k_4$$

wird für die Bruttoreaktion erhalten:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_w}{k_3} c^2.$$

Die Größen  $k_1$ ,  $k_w$  und  $k_3$  sind nach SUESS, RUDORFER und PILCH unabhängig vom „Zusatzmittel“, daher auch die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, was von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich ist und experimentell erst bestätigt werden mußte.

Für den mittleren Polymerisationsgrad ergibt sich:

$$\bar{P} = \frac{c k_w}{(k_3 - k_4) c + N k_4}.$$

Trägt man in einem Koordinatensystem  $\bar{P}$  gegen  $c$  auf, so erhält

man je nach Wahl der Werte für  $k_w$ ,  $k_3$  und  $k_4$  konvex oder konkav gegen die  $X$ -Achse gekrümmte Kurven. Man kann diese vom Experiment geforderten Kurven aber offenbar auch erhalten, wenn man wie wir schon oben auseinandergesetzt haben, berücksichtigt, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen  $P$  und  $c^n$  eine Funktion des Mischungsverhältnisses ist.

Setzen wir z. B.:

$$\bar{P} = Kc$$

so erhalten wir die in Fig. 2 wiedergegebene Abhängigkeit des  $K$  in Toluol und in Tetrachlorkohlenstofflösung, die ja durchaus im Rahmen des Möglichen liegt.

Man könnte nun meinen, daß es eben die Bedeutung der Arbeit von SUESS und Mitarbeitern ist, diese Abhängigkeit des  $K$ , die hier eine empirisch zu ermittelnde Funktion

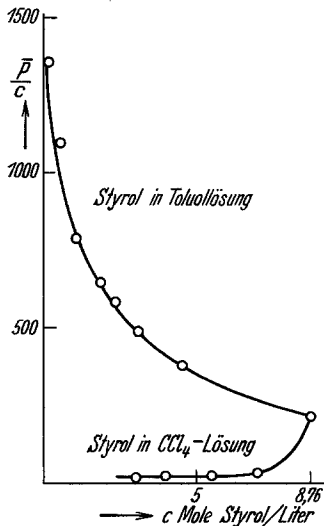


Fig. 2. Abhängigkeit des  $K$  vom Mischungsverhältnis für  $P=K \cdot c$ .

ist, theoretisch abgeleitet zu haben. Will man das aber wirklich tun, dann ist es notwendig zuerst in verdünnter Lösung die Ordnung der Reaktion und der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades zu bestimmen, um zu sehen, ob eine solche kinetische Aufspaltung tatsächlich vorliegt. Da eine zweite Ordnung der Bruttoreaktion außerdem sich, wie wir gesehen haben, aus verschiedenen Ansätzen ergibt, erfahren wir auch hier nichts näheres über die einzelnen Teilreaktionen.

Damit soll diese kurze Zusammenstellung beschlossen werden. Es wurden mit voller Absicht nur die einfachsten Möglichkeiten für den Mechanismus der Polymerisationsreaktion in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Erst wenn die experimentellen Befunde auf dieser Basis nicht deutbar sein sollten, wird es zweckmäßig sein, noch darüber hinausgehende Annahmen zu machen.

Herrn Prof. H. MARK bin ich für sein stetiges und förderndes Interesse an meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.