

Die Kinetik der Verzögerung von Polymerisationsreaktionen.

Von J. W. Breitenbach und H. Schneider.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1946.)

A. Theorie.

I. Differentialansätze.

Über die Wirkung von Polymerisationsverzögerern liegt eine große Zahl qualitativer und zum Teil auch quantitativer Befunde vor, so daß es lohnend erscheint, die Kinetik dieses Vorganges in einem größeren Umfang, als es bisher geschehen ist¹, auszubauen.

Der hier gegebenen Behandlung liegt die folgende Definition des Verzögerers zugrunde:

Als Verzögerer wird ein Stoff bezeichnet, der in den Polymerisationsvorgang eine zusätzliche Abbruchsreaktion einführt, der also, in geringer Menge dem Monomeren zugesetzt, sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch den mittleren Polymerisationsgrad der dabei entstehenden Polymerisate herabsetzt.

Die Differentialansätze für die Teilreaktionen der Polymerisationskettenreaktion lauten²:

Startgeschwindigkeit

$$dc^x/dt = k_1 c_m \text{ od. } k_1 c_m^2 \quad (1)$$

Wachstumsgeschwindigkeit

$$- dc_m/dt = k_2 c^x c_m \quad (2)$$

Abbruchgeschwindigkeit

$$- dc^x/dt = k_3 c^x \text{ od. } k_3 c^x c_m \quad (3)$$

zusätzliche, durch den Verzögerer eingeführte Abbruchgeschwindigkeit

$$- dc_v/dt = k'_3 c^x c_v \quad (4)$$

¹ J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, Z. physik. Chem. (A) **190**, 361 (1942).

² J. W. Breitenbach, Mh. Chem. **71**, 275 (1938).

c_m : Konzentration des Monomeren,

c^* : Konzentration der zum Wachstum angeregten Molekel, unabhängig von der Kettenlänge,

c_v : Konzentration des Verzögerers,

k_1, k_2, k_3, k'_3 : Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Reaktionen; wenn sie von der Kettenlänge des an der Reaktion beteiligten c^* abhängig sind, dann bedeuten sie die entsprechenden Mittelwerte.

Die Meßgrößen, die der kinetischen Behandlung zugrunde gelegt werden können, sind:

1. Die Geschwindigkeit des Verzögererumsatzes (4)

$$-dc_v/dt = k'_3 c^* c_v$$

2. Die mittlere Kettenlänge der bei Gegenwart des Verzögerers entstehenden Polymerisate.

Der mittlere Polymerisationsgrad eines Polymerisates ist gegeben durch

$$\bar{P} = \sum n_i P_i / \sum n_i \quad (5)$$

(n_i : Molzahl der Molekel mit dem Polymerisationsgrad P_i)

Wird das Verhältnis zwischen Abbruchs- und Wachstumsgeschwindigkeit W als unabhängig von der Kettenlänge angenommen, so wird bei differentiellm Umsatz jeweils ein bestimmter Bruchteil α der Mole jeder Kettenlänge zur nächsthöheren Kettenlänge weiterwachsen, während der Bruchteil $(1 - \alpha)$ stabilisiert wird, wobei

$$\alpha = W / (1 + W) \quad (6)$$

Die Molzahlen des Di-, Tri-, Tetrameren usw. im Polymerisat verhalten sich also wie $1 : \alpha : \alpha^2 : \dots$ usw. Daraus folgt für den mittleren Polymerisationsgrad bei differentiellm Umsatz \bar{P}_d

$$\bar{P}_d = (2 + 3\alpha + 4\alpha^2 + \dots) / (1 + \alpha + \alpha^2 + \dots) = 1 / (1 - \alpha) + 1 \quad (7)$$

und aus (6)

$$\bar{P}_d = W + 2 \quad (8)$$

oder falls man 2 neben W vernachlässigen kann (praktisch von mittleren Kettenlängen von 100 aufwärts)

$$\bar{P}_d = W \quad (9)$$

Werden die Polymerisate durch Viskositätsmessungen charakterisiert, so ist bei Gültigkeit der *Staudingerschen* Beziehung für einheitliche Polymerisate die Grundviskosität einer Mischung gegeben durch

$$[\eta] = K_M \frac{\sum n_i P_i^2}{\sum n_i P_i} \quad (10)$$

Aus dem oben angegebenen Verhältnis der Molzahlen folgt

$$[\eta] = K_M \frac{4+9\alpha+16\alpha^2+\dots}{2+3\alpha+4\alpha^2+\dots} \quad (11)$$

und weiter

$$[\eta] = K_M \left(\frac{2-\alpha}{1-\alpha} + \frac{\alpha}{(2-\alpha)(1-\alpha)} \right) \quad (12)$$

Schließlich ergibt sich

$$[\eta] = K_M \left(W+2 + \frac{W(W+1)}{W+2} \right) \quad (13)$$

und wenn wieder 2 neben W vernachlässigt werden kann

$$[\eta] = K_M 2 \bar{P}_d \quad (14)$$

3. Die Polymerisationsgeschwindigkeit (in der Zeiteinheit in Polymeres umgesetztes Monomeres) bei Gegenwart des Verzögerers ist, falls die entstehenden Polymeren mindestens einen Polymerisationsgrad von etwa 100 besitzen, mit hinreichender Genauigkeit gegeben durch

$$dc_p / dt = k_2 c^x c_m \quad (15)$$

Der Ausdruck für c^x ist abhängig von den Annahmen über die Kinetik der Teilreaktionen. In der folgenden Tabelle 1 sind einige einfache Formen zusammengestellt.

Tabelle 1.
Konzentration der zum Wachstum angeregten Molekel c^x .

Abbruch	Start	
	$k_1 c_m$	$k_1 c_m^2$
$k_3 c^x + k'_3 c^x c_v$	$k_1 c_m / (k_3 + k'_3 c_v)$	$k_1 c_m^2 / (k_3 + k'_3 c_v)$
$k_3 c^x c_m + k'_3 c^x c_v$	$k_1 c_m / (k_3 c_m + k'_3 c_v)$	$k_1 c_m^2 / (k_3 c_m + k'_3 c_v)$

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Abhängigkeit der oben angeführten Meßgrößen von der Konzentration des Verzögerers zu untersuchen, das heißt, wir betrachten solche Versuchsbedingungen, bei denen die Konzentration des Monomeren praktisch konstant bleibt und in die betreffende Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden kann. Das bedeutet für den Versuch, daß bei der verzögerten Polymerisation höchstens einige Prozent Monomeres umgesetzt werden dürfen, damit die hier gewonnenen Beziehungen noch mit genügender Genauigkeit anwendbar sind.

Unter diesen Bedingungen modifiziert sich der Ausdruck für c^x zu

$$c^x = k_1 / (k_3 + k'_3 c_v) \quad (16)$$

Führen wir zur Vereinfachung ein: $k_3 / k'_3 = A$ (17)

$$k_2 / k_3' = B \quad (18)$$

so erhalten wir für die Meßgrößen die folgenden Ausdrücke:

Verzögererumsatz

$$-dc_v/dt = k_1 c_v / (A + c_v) \quad (19)$$

mittlerer Polymerisationsgrad

$$\bar{P}_d = B / (A + c_v) + 2 \quad (20)$$

Polymerisationsgeschwindigkeit

$$dc_p/dt = k_1 B / (A + c_v) \quad (21)$$

II. Verzögererumsatz.

Durch Integration von (19) erhält man

$$k_1 t = A \ln c_0 / c_t + c_0 - c_t \quad (22)$$

wobei wir der Einfachheit halber die Konzentration des Verzögerers jetzt mit c , also seine Anfangskonzentration mit c_0 , die zur Zeit t mit c_t bezeichnen. Daraus kann c_t als Funktion der Reaktionsdauer in einer Potenzreihe dargestellt werden. Betrachtet man die relative Konzentration c_t/c_0 , so erhält man

$$c_t/c_0 = 1 - \frac{k_1}{A+c_0} t + \frac{A k_1^2}{2(A+c_0)^2} t^2 - \frac{A k_1^3 (A-2c_0)}{6(A+c_0)^3} t^3 + \dots \quad (23)$$

Die Geschwindigkeit des Umsatzes des Verzögerers ist bestimmt durch die Größen k_1 und A und diese können daher aus der gemessenen Umsatzgeschwindigkeit berechnet werden. Wird z. B. die Halbwertszeit τ' , bzw. τ'' bei zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des Verzögerers c'_0 , c''_0 gemessen, so erhält man

$$k_1 = \frac{1}{2} \frac{c'_0 - c''_0}{\tau' - \tau''} \quad (24)$$

$$A = \frac{1}{\ln 2} (k_1 \tau - \frac{c_0}{2}) \quad (25)$$

oder, wenn allgemeiner bei zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen die Zeit t' bzw. t'' gemessen wird, nach der der gleiche Bruchteil p des Verzögerers umgesetzt ist,

$$k_1 = p \frac{c'_0 - c''_0}{t' - t''} \quad (26)$$

$$A = \frac{1}{\ln \frac{1}{1-p}} (k_1 t - p c_0) \quad (27)$$

Da aber bei größerem Umsatz die Verhältnisse durch Nebenreaktionen gestört sein können, wird es häufig erwünscht sein, die Größen k_1 und A aus der Anfangsgeschwindigkeit zu ermitteln. Dazu muß man einmal einen Überblick gewinnen, mit welcher Genauigkeit sich diese Anfangsgeschwindigkeit bei der gegebenen Form der Umsatzgleichung bestimmen läßt.

Eine einfache Form für die Anfangsgeschwindigkeit des Verzögererumsatzes besteht, wenn k_3 neben $k'_3 c_0$ oder, was dasselbe ist, A neben c_0 vernachlässigt werden kann. Dann ist

$$-dc/dt = k_1 \tag{28}$$

Durch diese Beziehung ist die Maximalgeschwindigkeit gegeben, die der Verzögererumsatz erreichen kann.

Eine entsprechend einfache Form für eine endliche Reaktionsdauer besteht, wenn während der ganzen betrachteten Reaktionsdauer A neben c vernachlässigt werden kann, dann ist

$$c_t = c_0 - k_1 t \tag{29}$$

Praktisch ist das der Fall, wenn die Geschwindigkeit der thermischen Abbruchsreaktion nicht mehr als etwa 1% der der Verzögererreaktion ist.

Für unsere Zwecke am vorteilhaftesten ist es, alle Konzentrationen relativ zu der des Monomeren anzugeben, also in Molen Verzögerer und in Grundmolen Polymeres auf ein Mol Monomeres. Entsprechend sind im folgenden auch die Größen k_1 , A und B durch die Konzentration des Monomeren dividiert. Als Zeiteinheit ist bei allen Zahlenangaben die Stunde angenommen.

Bei einer Verzögererkonzentration von 10^{-3} Molen auf ein Mol Monomeres darf A höchstens 10^{-5} betragen, damit (28) anwendbar ist. Nimmt A gegen c_0 zu, so sinkt die Geschwindigkeit des Verzögererumsatzes, bis etwa bei $A=1$ für die zulässigen Konzentrationen (maximal 10^{-2} Mole Verzögerer auf ein Mol Monomeres) der Verzögerercharakter praktisch verlorengeht. Einen Überblick über die Größe der Anfangsgeschwindigkeit des Verzögererumsatzes gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Anfangsgeschwindigkeit des Verzögererumsatzes in Abhängigkeit von c_0 und A für $k_1 = 1 \cdot 10^{-5}$.

(Die Anfangsgeschwindigkeit ist dem k_1 -Wert direkt proportional.) $v_a = -dc_0/dt$, absolute Geschwindigkeit; $v_r = -dc_0/c_0 dt$, relative Geschwindigkeit.

A	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
c_0 $5 \cdot 10^{-3}$	v_r $0,995 \cdot 10^{-5}$	$66,7 \cdot 10^{-5}$	$1960 \cdot 10^{-5}$
	v_a $0,498 \cdot 10^{-9}$	$3340 \cdot 10^{-9}$	$9800 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	v_r $0,999 \cdot 10^{-5}$	$95,2 \cdot 10^{-5}$	$1670 \cdot 10^{-5}$
	v_a $4,995 \cdot 10^{-9}$	$476 \cdot 10^{-9}$	$8350 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-5}$	v_r $1,00 \cdot 10^{-5}$	$99,5 \cdot 10^{-5}$	$6670 \cdot 10^{-5}$
	v_a $0,500 \cdot 10^{-9}$	$49,8 \cdot 10^{-9}$	$3340 \cdot 10^{-9}$

Einen Überblick über die Formen der Zeitumsatzkurven geben die Abb. 1 und 2.

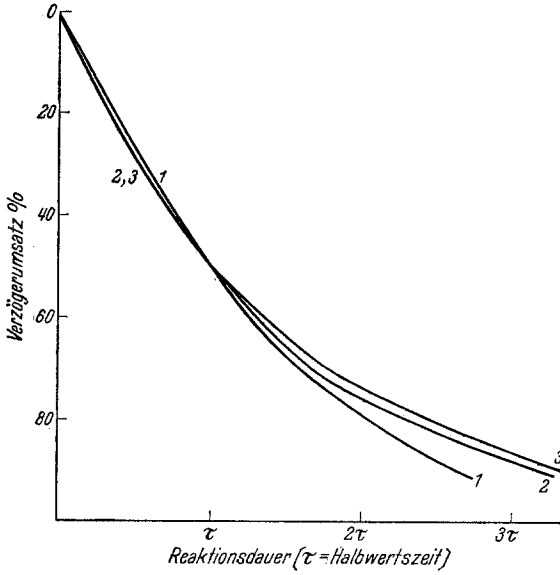


Abb. 1. Verzögererumsatz in Abhängigkeit von c_0 . ($A = 10^{-2}$).
 (1: $c_0 = 1 \cdot 10^{-2}$; 2: $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$; 3: $c_0 = 1 \cdot 10^{-4}$.)

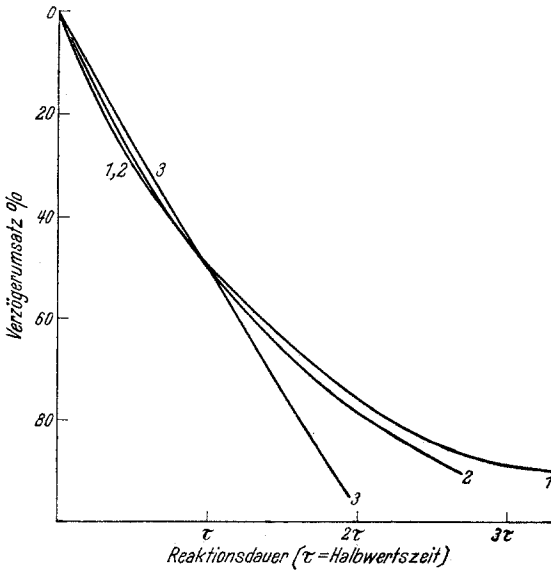


Abb. 2. Verzögererumsatz in Abhängigkeit von A . ($c_0 = 1 \cdot 10^{-2}$).
 (1: $A = 1$; 2: $A = 1 \cdot 10^{-2}$; 3: $A = 1 \cdot 10^{-4}$.)

Bei den hier möglichen Formen erweist es sich als ausreichend, die bis etwa maximal 20% Verzögererumsatz gemessenen Umsätze nach einer quadratischen Form zu mitteln, wobei dann der Koeffizient des linearen Gliedes mit genügender Genauigkeit die Anfangsgeschwindigkeit angibt.

Tabelle 3.

Vergleich der extrapolierten mit der theoretischen Anfangsgeschwindigkeit für $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ und $k_1 = 3,6 \cdot 10^{-6}$.

A	$-dc_0/c_0 dt = k_1/(A + c_0)$	$(-dc_0/c_0 dt)$ extrapoliert
1	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,583 \cdot 10^{-6}$
10^{-4}	$1,715 \cdot 10^{-3}$	$1,717 \cdot 10^{-3}$

Aus den Anfangsgeschwindigkeiten bei zwei verschiedenen Konzentrationen c_0 kann ebenfalls k_1 und A berechnet werden.

III. Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Integration von (21) läßt sich durchführen, wenn man das dt aus (19) durch dc_v substituiert. Man erhält

$$dc_p = -B dc_v / c_v \tag{30}$$

und daraus

$$c_p = B \ln c_0 / c_t \tag{31}$$

das heißt, es muß unabhängig von der absoluten Konzentration des Verzögerers bei gleichem relativem Umsatz desselben die gleiche Menge Polymeres gebildet werden.

Zur Ermittlung von $B = k_2/k'_3$ ist diese Form nur geeignet, wenn man gleichzeitig c_p und c_v mißt. Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation bei drei verschiedenen Konzentrationen kann man k_1 , A und B erhalten.

Zur Gewinnung eines Maßes für die Abbruchwirkung eines Verzögerers genügt schließlich, wenn die Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation v^0 bekannt und die Bedingung für die Gültigkeit von (15) erfüllt ist, die Messung der Anfangsgeschwindigkeit der verzögerten Polymerisation v . Es ist

$$k'_3/k_1 k_2 = \frac{1}{c_v} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v^0} \right) \tag{32}$$

oder auch

$$1/A = \frac{1}{c_v} \left(\frac{v^0}{v} - 1 \right) \tag{33}$$

IV. Mittlerer Polymerisationsgrad.

Für den integralen mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_i eines bei endlichem Verzögererumsatz von der Zeit O bis t gebildeten Polymerisats ergibt sich unter der Voraussetzung der Gültigkeit von (9) und (21)

$$\bar{P}_i = (k_2/k_1 k'_3 t) \ln c_o/c_t \quad (34)$$

Bei gleichem relativen Verzögererumsatz muß sich daher der mittlere Polymerisationsgrad der bei verschiedener Verzögerer-Anfangskonzentration erhaltenen Polymerisate umgekehrt wie die zugehörigen Reaktionsdauern verhalten.

Zur Berechnung des k_2/k'_3 wird wieder am besten der mittlere Polymerisationsgrad des bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen entstehenden Anfangspolymerisates herangezogen.

Ist der mittlere Polymerisationsgrad des Anfangspolymerisates der unverzögerten Polymerisation \bar{P}_d^o bekannt, so genügt schließlich die Bestimmung des entsprechenden \bar{P}_d -Wertes bei einer Verzögererkonzentration. Es ist

$$1/B = \frac{1}{c_v} \left(\frac{1}{\bar{P}_d} - \frac{1}{\bar{P}_d^o} \right) \quad (35)$$

und

$$1/A = \frac{1}{c_v} \left(\frac{\bar{P}_d^o}{\bar{P}_d} - 1 \right) \quad (36)$$

Durch gleichzeitige Messung des Polymerisationsumsatzes c_p und des mittleren Polymerisationsgrades \bar{P}_i nach einer bestimmten Reaktionsdauer kann aus (31) und (34) k_1 bestimmt werden.

$$k_1 = c_p / t \bar{P}_i \quad (37)$$

V. Weitere Wirkungen des Verzögerers.

Die Messung der Geschwindigkeit des Verzögererumsatzes führt in vielen Fällen zu Werten für diese, die größer sind, als dem bisher behandelten Reaktionsschema entspricht. Zur Erklärung dieses Umstandes bestehen verschiedene Möglichkeiten.

1. Es tritt zusätzlich eine Katalyse der Startreaktion ein, das heißt, der k_1 -Wert wird gegen den der bei der gleichen Temperatur stattfindenden thermischen Polymerisation erhöht. In die Differentialansätze kommt an Stelle von k_1 der Ausdruck $k_1 + k'_1 c_v$. Das ergibt im einzelnen:

$$-dc_v/dt = (k_1 + k'_1 c_v) c_v / (A + c_v) \quad (38)$$

$$\bar{P}_d = B / (A + c_v) \quad (39)$$

$$dc_p/dt = B(k_1 + k'_1 c_v) / (A + c_v) \quad (40)$$

Die Integration von (38) und (40) führt zu wenig übersichtlichen Ausdrücken; man wird hier zur Auswertung am besten wieder die Anfangs-

geschwindigkeiten heranziehen. Die Form des \bar{P}_d ist dieselbe wie ohne Katalyse des Primärvorganges.

2. Der Verzögerer kann auch noch unabhängig von der Abbruchsreaktion mit dem Monomeren reagieren. Für den Verzögererumsatz besteht die Differentialgleichung

$$-dc_v/dt = k_1c_v/(A + c_v) + k_4c_v \quad (41)$$

Die Differentialansätze für Polymerisationsgeschwindigkeit und mittleren Polymerisationsgrad bleiben unverändert. Die Integration liefert in allen Fällen sehr unübersichtliche Ausdrücke, z. B. für den Verzögererumsatz

$$t = \frac{A}{k_4A + k_1} \ln \frac{c_o}{c_t} + \frac{k_1}{k_4(k_4A + k_1)} \ln \frac{k_4c_o + k_4A + k_1}{k_4c_t + k_4A + k_1} \quad (42)$$

Zur Auswertung werden also auch hier die Anfangsgrößen herangezogen. Einfacher werden die Ausdrücke nur, wenn die Geschwindigkeit des thermischen Abbruchs neben der der Abbruchsreaktion mit dem Verzögerer vernachlässigt werden kann, dann ergibt sich z. B. an Stelle von (42)

$$t = (1/k_4) \ln (k_1 + k_4c_o)/(k_1 + k_4c_t) \quad (43)$$

3. Der Verzögerer kann mit dem Monomeren Mischpolymerisate bilden. Die Geschwindigkeit des Verzögererumsatzes ist gegeben durch die Summe der Verzögererabbruchs- und Wachstumsreaktion. Die Kinetik der Mischpolymerisation ist noch zu wenig untersucht, um hier schon ein tragfähiges Schema aufstellen zu können.

B. Vergleich mit der Erfahrung.

Ein Vergleich mit der Erfahrung kann, wenn auch nur in beschränktem Umfang, sowohl für einen sehr stark wirksamen Verzögerer, das Chloranil³, als auch für einen solchen mäßiger Wirksamkeit, das Trimethylchinon⁴, bei der Polymerisation des Styrols durchgeführt werden⁵.

³ J. W. Breitenbach und V. Taglieber, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 272 (1943)

⁴ J. W. Breitenbach, unveröffentlichte Versuche.

⁵ Zur Gruppe der stark wirksamen, dem Chloranil vergleichbaren Verzögerer gehören von den bisher untersuchten Substanzen noch Monochlorchinon, Bromanil, Phenanthrenchinon, Chrysenchinon, Chloranilsäure und Benzochinon. An der Grenze zu den schwachen Verzögerern stehen – die in Klammern beigetzten Zahlen bedeuten die nach (32) berechnete Abbruchswirkung bei 90° C relativ zu der des hier ausführlicher behandelten Trimethylchinons – Trichlormethylchinon (5,3) und Toluchinon (4,4). Zu den schwachen Verzögerern gehören zunächst wieder eine Reihe von Chinonen: Dimethylchinon (1,9), Thymochinon (1,9), 1,4-Naphthochinon (1,7), Trimethylchinon (1), Tetramethylchinon (0,1); dann andere Stoffe mit analogem Wirkungsmechanismus: Kupfer-2-oleat (0,6), Acetylendicarbon-säure (0,5), Schwefel (0,37), Hydrazobenzol (0,27), m-Dinitrobenzol (0,14), Nitrobenzol (0,04), Phenylacetylen (0,005), Azobenzol (0,005); schließlich einige Reduktionsmittel: Brenzkatechin (0,07), p-Phenylendiamin (0,07), Hydrochinon (0,03). Wirksame Verzögerer, die sich wegen der stark hervortretenden Nebenreaktionen in ein quantitatives Schema nicht einordnen lassen, sind Jod und Stickoxyd.

I. Chloranil.

Über den Zusammenhang zwischen der Verzögererkonzentration und dem Styrolumsatz unterrichtet die folgende Tabelle:

Tabelle 4.
Styrolumsatz bei Gegenwart von
Chloranil bei 90° C.

Mittlere Chloranilkonzentration Mole / Mol Styrol	Auf ein Mol umgesetztes Chloranil umgesetzte Mole Styrol
$4,41 \cdot 10^{-3}$	2,02
$3,55 \cdot 10^{-3}$	2,7
$3,19 \cdot 10^{-3}$	2,9
$2,96 \cdot 10^{-3}$	2,5
$2,64 \cdot 10^{-3}$	2,0
$2,05 \cdot 10^{-3}$	2,7

Aus diesen Zahlen kann man zu einer Abschätzung des $A = k_3/k'_3$ kommen, da ja der mittlere Polymerisationsgrad der entstandenen Polymeren höchstens den auf ein Mol Chloranil umgesetzten Molen Monomeres gleichgesetzt werden kann. Aus (20) folgt als Höchstwert für k_2/k'_3 die Größenordnung 10^{-3} (man muß hier allerdings berücksichtigen, daß durch die Bindung an das Chloranil der niederste Polymerisationsgrad im Polymerisat auch 1 und daher \bar{P}_d auch $W+1$ sein kann) und daraus mit dem aus der thermischen Polymerisation folgenden $k_2/k_3 = 10^3$ für k_3/k'_3 die Größenordnung 10^{-6} . Man kann daher in guter Annäherung in dem untersuchten Bereich A neben c_v vernachlässigen und erhält für die Startgeschwindigkeit

aus der Anfangsgeschwindigkeit des Verzögererumsatzes

$$k_1 = 6,85 \cdot 10^{-5} \quad (44)$$

aus der Halbwertszeit des Verzögererumsatzes

$$k_1 = 5,10 \cdot 10^{-5} \quad (45)$$

Die Übereinstimmung ist nicht völlig befriedigend; die möglichen Ursachen wurden schon früher diskutiert. Viel auffälliger ist aber die größenordnungsmäßige Nichtübereinstimmung mit dem k_1 -Wert, der sich aus dem Umsatz und dem mittleren Polymerisationsgrad der ungestörten thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur ergibt⁶, nämlich

$$k_1 = 3,6 \cdot 10^{-6} \quad (46)$$

Nimmt man an, daß der aus der Chloranilverzögerung berechnete k_1 -Wert $6,85 \cdot 10^{-5}$ richtig ist, so würde das bedeuten, daß der mittlere Polymerisationsgrad der thermischen, bei 90° erhaltenen Polymerisate nur $1/19$ des osmotisch-viskosimetrisch ermittelten Wertes beträgt.

Wie wir aber gesehen haben, bestehen auch andere Möglichkeiten, einen gegenüber der reinen Verzögererwirkung erhöhten Verzögererumsatz zu erklären. Es kämen vor allem Katalyse oder Nebenreaktionen in Frage. Wenn A neben c_v vernachlässigt werden kann, ergibt sich in

⁶ G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 36, 184 (1937).

beiden Fällen eine lineare Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit des Verzögererumsatzes von der Verzögererkonzentration

$$-dc_v/dt = k_1 + k'_1 c_v \quad (47)$$

bezwwecklich

$$-dc_v/dt = k_1 + k_4 c_v \quad (48)$$

Hier müssen noch entsprechende Messungen ausgeführt werden.

Daß aber die aus der Verzögererwirkung berechnete Größe k_1 eine reelle Bedeutung hat, macht auch ihre im folgenden berechnete Temperaturabhängigkeit wahrscheinlich.

Die Temperaturabhängigkeit von k_1 läßt sich durch eine Arrhenius-Gleichung wiedergeben; es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 22,2 kcal, welche befriedigend mit der der Startreaktion der Styrolpolymerisation übereinstimmt.

Tabelle 5.⁷

Polymerisationsverzögerung durch $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Chloranil auf ein Mol Styrol bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur °C	Halbwertszeit des Chloranilumsatzes (Stunden)	k_1
80	48,5	$2,06 \cdot 10^{-5}$
90	21,0	$4,78 \cdot 10^{-5}$
100	8,3	$12,1 \cdot 10^{-5}$
110	4,0	$25,0 \cdot 10^{-5}$

II. Trimethylchinon.

Es wurde bei 90° bei drei verschiedenen Ausgangskonzentrationen die Halbwertszeit des Verzögererumsatzes, der dabei polymerisierte Bruchteil des Styrols und die Grundviskosität dieses Polymerisates bestimmt.

Tabelle 6.

Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Trimethylchinon bei 90°C.

Anfangskonzentration (Mole/Mol Monomeres)	Halbwertszeit (Stunden)	Styrolumsatz (%)	Grundviskosität (η)
$2 \cdot 10^{-3}$	20,5	2,4	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-3}$	13,0	2,3	$2,2 \cdot 10^{-2}$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	9,8	2,3	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Die Halbwertszeit ist, wie es (22) verlangt, mit guter Annäherung eine lineare Funktion von c_0 . Aus den Halbwertszeiten erhält man

$$k_1 = 7,0 \cdot 10^{-5} \quad (49)$$

$$A = 5,8 \cdot 10^{-4} \quad (50)$$

In Übereinstimmung mit (31) ist der Polymerisationsumsatz zur Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration. Für B ergibt sich

$$B = 3,3 \cdot 10^{-2} \quad (51)$$

⁷ J. W. Breitenbach und H. Schneider, unveröffentlichte Versuche.

Auch die Beziehung (33) ist erfüllt, wenn man das Verhältnis der mittleren Polymerisationsgrade dem der gemessenen Grundviskositäten gleichsetzt, was nach (14) korrekt ist.

$$\begin{aligned} (\bar{\eta})_{2 \cdot 10^{-3}} : (\bar{\eta})_{1 \cdot 10^{-3}} : (\bar{\eta})_{0,5 \cdot 10^{-3}} &= 1:1,5:2,3 \\ \tau_{0,5 \cdot 10^{-3}} : \tau_{1 \cdot 10^{-3}} : \tau_{2 \cdot 10^{-3}} &= 1:1,6:2,1 \end{aligned} \quad (52)$$

Auffälligerweise stimmt der hier ermittelte k_1 -Wert fast völlig mit dem aus der Chloranilverzögerung folgenden überein, ist also wieder um mehr als eine Größenordnung höher als der aus der thermischen Polymerisation berechnete. In gleicher Weise weichen alle aus den kinetischen Daten, nämlich aus den A - und B -Werten berechneten mittleren Polymerisationsgrade von den osmotisch-viskosimetrisch bestimmten ab. Durch eine weitergehende kinetische Untersuchung wird es wohl möglich sein, den Grund für diese Diskrepanzen zu finden.

III. Chloranil bei Peroxydkatalyse.

Tabelle 7³.

Halbwertszeit des Chloranilumsatzes und k_1 bei verschiedenen Chloranilkonzentrationen bei der durch $5 \cdot 10^{-4}$ Mole Benzolperoxyd auf ein Mol Styrol katalysierten Polymerisation bei 50°C.

Anfangskonzentration des Chloranils (Mole/Mol Styrol)	Halbwertszeit des Chloranilumsatzes (Stunden)	k_1
$1,25 \cdot 10^{-3}$	23,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$2,50 \cdot 10^{-3}$	32	$3,9 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	39	$6,4 \cdot 10^{-5}$

Die k_1 -Werte sind wieder unter der Voraussetzung berechnet, daß A neben c_0 vernachlässigt werden kann. Sie zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Verzögererkonzentration. Das spricht gegen den hier angenommenen Mechanismus. Aus der unverzögerten Polymerisation bei der gleichen Peroxydkonzentration und Temperatur ergibt sich

$$k_1 = 1,7 \cdot 10^{-6} \quad (53)$$

Dieser Wert ist wieder um mehr als eine Größenordnung kleiner.

Hier ist es nun gelungen, experimentell die Bildung von Mischpolymerisaten aus Chloranil und Styrol nachzuweisen⁸. Dieser Befund ist geeignet, zunächst wenigstens eine qualitative Erklärung zu liefern. Wenn nämlich das Mischpolymerisat im Mittel in einer Molekel n Molekel Chloranil enthält, so ist der bei Gegenwart von Chloranil erhaltene $k_1^{Chl.}$ -Wert

$$k_1^{Chl.} = n k_1 \quad (54)$$

also erstens größer als der aus der unverzögerten Polymerisation berechnete, und zweitens wird seine Abhängigkeit von c_0 auf die plausible Zunahme von n mit c_0 zurückgeführt.

⁸ J. W. Breitenbach und H. Schneider, Ber. dtsh. Ges. **76**, 1088 (1943).