

Über den Kettenabbruch durch Peroxyde bei der Polymerisation des Styrols.

Von

J. W. Breitenbach und G. Bremer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Über die Abbruchsreaktion bei den Polymerisationskettenreaktionen wird in der Literatur fast allgemein die Ansicht vertreten, daß es sich unabhängig von der Polymerisationsanregung (thermisch, photochemisch oder durch Peroxyde) dabei um eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei wachsenden Ketten handelt. Durch die quantitative Verfolgung des Peroxydeinbaues in die Polymerisate bei der peroxydangeregten Polymerisation des *Styrols* und *Indens* konnte aber zumindest sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß dem *Peroxyd* auch eine bestimmte *Abbruchswirkung* zukommt.¹ Weiters ist bekannt, daß auch eine große Reihe von chemisch wohl definierten Stoffen kettenabbrechend wirkt,² in dem Sinne nämlich, daß durch ihre Gegenwart gleichzeitig Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge der Polymerisate herabgesetzt wird; man kann daher diese Möglichkeit von vornherein auch nicht für das Monomere selbst ausschließen, d. h. man muß als mögliche Abbruchsreaktion auch eine bimolekulare Reaktion zwischen Kette und Monomerem in Betracht ziehen. Schließlich hat uns die Einwirkung des *Tetrachlorkohlenstoffs* auf die Polymerisation des *Styrols* gezeigt, daß dabei die Polymerisationsgeschwindigkeit fast unverändert bleibt, hingegen die mittlere Kettenlänge der Polymerisate stark herab-

¹ J. W. Breitenbach und V. Taglieber, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 272 (1943). — J. W. Breitenbach und H. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1088 (1943). — J. W. Breitenbach und G. Bremer, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1124 (1943).

² Vgl. J. W. Breitenbach, Polymerisation, in Handbuch der Katalyse, Bd. VII, S. 333ff.

gesetzt wird.³ Das kann man so deuten, daß die Tetrachlorkohlenstoffmolekel zwar die Fähigkeit hat, das Wachstum einer Kettenmolekel zu unterbrechen, gleichzeitig aber selbst der Ausgangspunkt für das Wachstum einer neuen Kette wird. Eine solche *Kettenübertragung* kann natürlich auch in anderen Fällen stattfinden, wenn sie auch beim Styrol sonst keine große Rolle zu spielen scheint.⁴

In der vorliegenden Untersuchung haben wir uns in erster Linie die Aufgabe gestellt, auf kinetischem Wege zu entscheiden, ob durch die Peroxyde neben der Polymerisationsanregung tatsächlich auch ein zusätzlicher Kettenabbruch in die Polymerisation des Styrols geführt wird. Als Vergleichsgrundlage haben wir die photochemisch angeregte Polymerisation bei der gleichen Temperatur bei variiertem Beleuchtungsintensität untersucht.

Die photochemischen Versuche wurden, um möglichst gleichartige Reaktionsverhältnisse im ganzen Gefäß zu haben, im langwelligen Ultraviolett (365 m μ) ausgeführt, das von Styrol nur schwach absorbiert wird (in einer Schichtdicke von 1 cm etwa 5%). Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe Osram HBO 200, die Reaktionsgefäße bestanden aus Jenaer Geräteglas. Um reproduzierbare Geschwindigkeiten zu erhalten, mußte für weitgehenden Sauerstoffausschluß gesorgt werden.⁵

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse angegeben.

Tabelle 1. Photochemische Polymerisation des Styrols bei 22°.

Nr.	Filter	Umsatz %/Std.	Grundviskosität der Polymerisate (Toluol)
1	—	0,064	0,29
2	UG 2	0,058	0,31
3	UG 2 + BG 12	0,036	0,45
4	UG 2 + BG 7	0,025	0,55

In Spalte 2 sind die *Schott'schen* Filter angeführt, mit denen die Intensitätsänderung durchgeführt wurde. Ein quantitativer Intensitätsvergleich ist in Anbetracht der mangelhaften Monochromasie und der steilen Absorptionskante des Styrols in diesem Spektralgebiet nicht möglich. Die Tatsache, daß *mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit die Grundviskosität der Polymerisate abnimmt*, zeigt aber, daß der Ketten-

³ J. W. Breitenbach und A. Maschin, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 175 (1940).

⁴ J. W. Breitenbach, Naturwiss. 29, 708, 784 (1941).

⁵ Wegen genauer Versuchangaben sowie aller anderen Details vgl. G. Bremer, Dissertation, Wien, 1948.

abbruch in bezug auf die photochemisch angeregten Partikel nicht von der ersten Ordnung ist. Denn in diesem Falle wären Wachstums- und Abbruchsreaktion von gleicher Ordnung und ihr Quotient, der den mittleren Polymerisationsgrad bestimmt, müßte konstant sein. Um hier weiterzukommen, müßte man den quantitativen Zusammenhang zwischen Grundviskosität und mittlerem Polymerisationsgrad bei den Photopolymerisaten kennen. Zur Durchführung osmotischer Eichmessungen waren aber die gewonnenen Polymerisatmengen zu gering. Es sei nur bemerkt, da bei einer Abbruchsreaktion von zweiter Ordnung in bezug auf die angeregten Teilchen der mittlere Polymerisationsgrad linear mit der reziproken Polymerisationsgeschwindigkeit gehen müßte.⁶ Mit einer Grundviskositäts-Polymerisationsgradbeziehung von der Form

$$[\eta] = K \cdot \bar{P}^{-0,66},$$

die durchaus im Rahmen des möglichen liegt, würden unsere Ergebnisse diese Forderung quantitativ bestätigen. Ein Exponent größer als 0,66 (ein Exponent 1 würde die Gültigkeit der einfachen *Staudingerschen* Beziehung bedeuten) würde die zusätzliche Annahme einer Reaktion erster Ordnung in bezug auf die wachsende Kette erfordern, die natürlich auch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren sein könnte.

Nachdem wir so einen Überblick über die Verhältnisse bei der Veränderung der Polymerisationsgeschwindigkeit ohne stoffliche Zusätze (vorausgesetzt, daß man die photochemisch angeregten Styrolmolekel nicht doch als neue Stoffe betrachten muß) gewonnen hatten, haben wir den Einfluß der Peroxyde untersucht. Wir haben *Benzoylperoxyd*, als das technisch und wissenschaftlich meist verwendete Peroxyd, dann *o-Chlorbenzoylperoxyd*, dem Benzoylperoxyd chemisch sehr ähnlich, aber mit einer ungleich stärkeren polymerisationsanregenden Wirkung,⁷ und

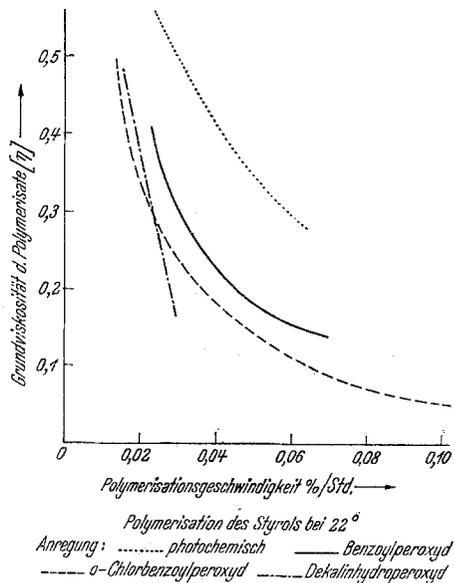


Abb. 1. Grundviskosität der Polymerisate als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit.

⁶ Unsere Betrachtungen beziehen sich auf die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation des unverdünnten Styrols; wir können daher die Styrolkonzentration in den kinetischen Beziehungen als Konstante behandeln.

schließlich *Dekalinhydroperoxyd*⁸ als chemisch ganz andersartige Substanz verwendet. Alle drei Stoffe kristallisieren gut und lassen sich leicht in hohem Reinheitsgrad herstellen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Falls die Peroxyde tatsächlich nur die Polymerisationsanregung beeinflussen, müßte *gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit* immer auch eine *gleiche Grundviskosität* der Polymerisate entsprechen. In dieser Schlußfolgerung steckt keinerlei Annahme über eine bestimmte Form der Beziehung zwischen Grundviskosität und mittlerem Polymerisationsgrad der Polymerisate, sondern nur die Voraussetzung, daß bei den isotherm gebildeten Polystyrolen, unabhängig von der Art der Polymerisationsanregung, gleicher Grundviskosität gleicher

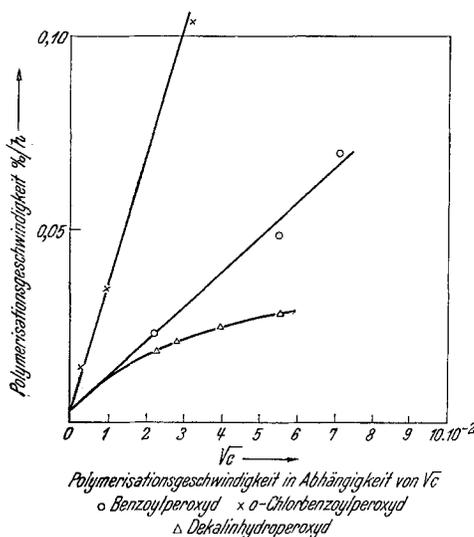


Abb. 2. Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Peroxydkonzentration.

mittlerer Polymerisationsgrad entspricht, eine Voraussetzung, die man mit großer Sicherheit machen kann.

Tabelle 2. Peroxydanregung der Styrolpolymerisation bei 22°.

Peroxyd	Konzentration Mole Peroxyd je Mol Styrol	Styrolumsatz %/Std	Grundviskosität der Polymerisate
Benzoyl-	$0,51 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,41
	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,048	0,19
	$5,07 \cdot 10^{-3}$	0,070	0,14
o-Chlorbenzoyl-	$0,83 \cdot 10^{-5}$	0,014	0,49
	$0,92 \cdot 10^{-4}$	0,035	0,21
	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,103	0,05
Dekalinhydro-	$0,76 \cdot 10^{-3}$	0,022	0,33
	$1,53 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,27
	$3,05 \cdot 10^{-3}$	0,028	0,20

⁷ J. W. Breitenbach und G. Bremer, loc. cit.

⁸ R. Criegee, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 22 (1944).

In Abb. 1 ist die Grundviskosität als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit eingetragen.

Man sieht, daß die Abhängigkeit bei den Peroxyden weder mit der photochemischen noch untereinander übereinstimmt. Das bedeutet aber nach dem oben Gesagten, daß neben der Polymerisationsanregung noch eine zweite Wirkung der Peroxyde vorhanden ist. Als solche kommt nur ein Kettenabbruch oder eine Kettenübertragung durch das Peroxyd in Frage. Dem entspricht es auch, daß bei gleicher Polymerisationsgeschwindigkeit die Grundviskosität der Peroxydpolymerisate durchwegs tiefer liegt als die der photochemischen Polymerisate.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit läßt sich auch zwischen den zwei Möglichkeiten: Kettenabbruch oder Kettenübertragung entscheiden. Wenn es sich nämlich um eine Übertragungsreaktion handelt, dann muß (zweite Ordnung der Abbruchsreaktion in bezug auf die wachsenden Ketten) die Polymerisationsgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Quadratwurzel aus der Peroxydkonzentration sein; im andern Fall kann die Abhängigkeit auch eine andere Form haben.

Aus Abb. 2 sieht man, daß beim Dekalinhydroperoxyd keinesfalls eine lineare Abhängigkeit vorhanden ist; hier handelt es sich zweifellos um eine Abbruchsreaktion der wachsenden Kette mit dem Peroxyd. Ob allerdings die lineare Abhängigkeit in den beiden anderen Fällen als die Folge einer Kettenübertragungsreaktion zu deuten ist oder ob es sich um einen zufälligen Effekt handelt, diese Frage muß vorderhand noch offen bleiben.