

## Zur Kenntnis der Einwirkung von Chinonen und Peroxyden auf Styrol.

Von

J. W. Breitenbach und W. Schulz.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die Deutung der Chinoneinwirkung auf polymerisierendes Styrol als reiner Kettenabbruch führt zu Widersprüchen mit der Erfahrung.<sup>1</sup> Wir haben weitere Versuche zur Klärung des Sachverhaltes in der p-Benzochinonreihe ausgeführt. —

*Verzögerung als Wirkung der funktionellen Gruppe. Chinone, Tetra-nitromethan.* — Es besteht ein quantitativer Zusammenhang zwischen der verzögernden Wirkung der p-Benzochinonderivate und ihrem Normalpotential.<sup>2</sup> Je höher das Normalpotential, um so stärker die verzögernde Wirkung, das heißt um so geringer ist die Polymerisationsgeschwindigkeit und um so kleiner die mittlere Kettenlänge der Polymerisate.\*

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und H. Schneider, Mh. Chem. **78**, 1 (1947).

<sup>2</sup> J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 361 (1942).

\* Nachtrag (4. April 1949).

Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von der Veröffentlichung „Verhinderung und Verzögerung der Vinylpolymerisation“ von F. A. Bovey und I. M. Kolthoff in Chem. Reviews **42**, 491 (1948), in der die Autoren scharfe Kritik an einigen Arbeiten üben, die ich mit mehreren Mitarbeitern in den Jahren 1938 bis 1943 veröffentlicht habe. Da auch in der vorliegenden Arbeit die damals begonnene Richtung fortgesetzt wird, möchte ich hier zu den drei Hauptpunkten dieser, wie mir scheinen will, auf grundsätzlichem Mißverständnis beruhenden Kritik Stellung nehmen.

1. Von Breitenbach und Horeischy [Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1386 (1941)] wurde festgestellt, daß während der durch Benzochinon verursachten, sogenannten „Induktionsperiode“ der Styrolpolymerisation doch auch Polymerisation stattfindet, wenn sie auch zur Bildung sehr kurzkettiger Produkte, die zum Teil überdies noch den Verzögerer chemisch gebunden enthalten, führt. Bovey und Kolthoff schreiben, es sei aus unseren Ergebnissen

Schon dieser Zusammenhang beweist unseres Erachtens, daß es sich tatsächlich bei der Polymerisationsverzögerung um eine Reaktion der wachsenden Polymerisationsketten mit der *funktionellen Chinongruppe* und nicht mit dem Kohlenstoffring, wie es von *Price*<sup>3</sup> angenommen wird, handelt. Das Gleiche gilt auch für die Polymerisationsverzögerung durch Nitroverbindungen. Hier sollte nach *Price*<sup>4</sup> ebenfalls der aromatische

augenscheinlich, daß diese Feststellung nicht gerechtfertigt ist. Nun, unsere Rechtfertigung besteht darin, daß wir diese Polymerisate isoliert, viskosimetriert, fraktioniert und schließlich noch das Molgewicht des methanol-unlöslichen Anteiles bestimmt haben. Diese Molgewichte (380, 570 und 630) sind eine klare Widerlegung der Annahme von *Bovey* und *Kolthoff*, daß bei Gegenwart von Benzochinon ausschließlich ein Additionsprodukt von zwei Molekeln Styrol an eine Molekel Chinon gebildet wird.

2. Von *Breitenbach* und *Breitenbach* [Z. physik. Chem., Abt. A 190, 361 (1942)] wurde gefunden, daß die verzögernde Wirkung der p-Benzochinonderivate quantitativ durch ihr Normalpotential bestimmt ist. *Bovey* und *Kolthoff* schreiben, daß wir hier dadurch Verwirrung angerichtet haben, daß wir sowohl die Reaktion mit Benzochinon, einem typischen Inhibitor, als auch die mit den weniger wirksamen methylierten Chinonen als Polymerisation bezeichnet haben. Wie ich schon unter 1 ausgeführt habe, handelt es sich bei der Polymerisation bei Gegenwart von Benzochinon nicht um eine Annahme, sondern um eine experimentelle Tatsache. Ich halte es für ein wichtiges Ergebnis unserer Arbeit, gezeigt zu haben, daß es sich bei der Wirkung des Benzochinons und seiner Methylsubstitutionsprodukte um die quantitative Abstufung ein und derselben Funktion und nicht um eine grundsätzlich verschiedene Reaktionsweise handelt.

Es ist natürlich nichts dagegen einzuwenden, wenn jemand die stark wirksamen Verzögerer als Inhibitoren bezeichnen will. Man muß sich nur darüber klar sein, daß eine scharfe Unterscheidung schon allein deswegen nicht möglich ist, weil die verzögernde Wirkung nicht nur von der Art, sondern auch von der Konzentration des Verzögerers abhängt.

3. Von *Breitenbach* und *Schneider* [Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1088 (1943)] wurde gefunden, daß, bei Anregung der Polymerisation mit Benzoylperoxyd, aus Styrol und Chloranil *Mischpolymerisate* gebildet werden, die durch Fällung mit Methanol isoliert werden können. In der vorliegenden Mitteilung wird ja weiteres Material zu diesem Punkt beigebracht und es sei noch hinzugefügt, daß analoge Mischpolymerisate mit Chloranil, Bromanil und Trichlormethylchinon, auch von Inden, nicht aber von Vinylacetat und Vinylchlorid gebildet werden. *Bovey* und *Kolthoff*, die offensichtlich, allerdings aus mir unverständlichen Gründen, unsere Ergebnisse mit und ohne Peroxydanregung durcheinanderbringen, schreiben, daß unser Schluß (nämlich auf die Mischpolymerisation) mit beträchtlichem Vorbehalt aufgenommen werden muß. Nun, wir haben ja sowohl die Versuchsbedingungen, unter denen wir die Mischpolymerisate erhalten haben, als auch ihre wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Es ist mir also auch hier nicht ersichtlich, welche sachlichen Gründe *Bovey* und *Kolthoff* für ihren „beträchtlichen Vorbehalt“ haben, besonders deshalb nicht, weil sie später in einer Fußnote die uns zuerst bestrittene Mischpolymerisation als ein ganz neues, eigenes Ergebnis anführen.

J. W. Breitenbach.

<sup>3</sup> C. C. Price, J. Amer. chem. Soc. 65, 2380 (1943).

<sup>4</sup> C. C. Price und D. A. Durham, J. Amer. chem. Soc. 65, 757 (1943).

Ring der Sitz der Wirksamkeit sein, und aliphatische Nitroverbindungen sollten nicht verzögern. Nitromethan hat zwar in Übereinstimmung mit *Price* keine meßbare Verzögererwirkung, hingegen verzögert aber Tetranitromethan stärker als die von uns untersuchten aromatischen Nitroverbindungen Nitrobenzol und m-Dinitrobenzol.  $1 \cdot 10^{-3}$  Mole Tetranitromethan auf 1 Mol Styrol setzen bei  $90^\circ$  die Polymerisationsgeschwindigkeit auf 20% des unverzögerten Wertes herab.

*Thymochinon*. — Als p-Benzochinonderivat mittleren Normalpotentials (+ 0,60 V) haben wir Thymochinon gewählt, das die Polymerisationsgeschwindigkeit stark herabsetzt, bei dessen Gegenwart aber doch Polystyrole einer solchen Kettenlänge entstehen, daß sie durch Fällung mit Äthanol leicht quantitativ isoliert werden können, im Gegensatz etwa zum Benzochinon (Normalpotential + 0,71 V) und auch seiner Chlorsubstitutionsprodukte, wo eine Abtrennung der Polymerisate durch Fällung nicht mehr möglich ist. Die Verwendung eines Chinons nicht zu starker Wirksamkeit bietet auch den Vorteil, daß hier die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons ein unmittelbares Maß für seine Abbruchwirkung ist.

Die Ergebnisse der Versuche mit Thymochinon sind in der Tabelle 1 (S. 466) wiedergegeben.

Die spektralphotometrische Verfolgung des Chinonumsatzes<sup>5</sup> zeigte, daß auch hier bei genügend hoher Chinonanzfangskonzentration Chinonhydrogenbildung eintritt, also das Thymochinon zum Teil in Thymohydrochinon umgewandelt wird. Die Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-3}$  Molen *Thymohydrochinon* auf 1 Mol Styrol setzt bei  $90^\circ$  die Polymerisationsgeschwindigkeit um 33%, die Grundviskosität um 32% herab. Man kann ebenso wie beim Benzochinon die Wirkung des Hydrochinons neben der des Chinons vernachlässigen.

Das wesentliche Bild einer Chinonverzögerung, das sich aus diesen Versuchen ergibt, ist folgendes:

Die Halbwertszeit des Chinonumsatzes nimmt mit steigender Chinonkonzentration zu, aber schwächer als proportional der Konzentration. Der Styrolumsatz zur Halbwertszeit ist bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur praktisch von der Chinonkonzentration unabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Polymerisationsverzögerung ist bei tieferen Temperaturen stärker ausgeprägt als bei höheren.

Die pro Mol umgesetztes Thymochinon polymerisierte Menge Styrol (spezifischer Styrolumsatz) ist daher bei einer bestimmten Temperatur der Chinonkonzentration umgekehrt proportional und nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur zu. In welcher quantitativen Be-

<sup>5</sup> Es wurde das Spektralphotometer nach *Kortüm* verwendet. Für alle experimentellen Einzelheiten vgl. *W. Schulz*, Dissertation Wien, 1949.

Tabelle I.  
a) Thermische Polymerisation des Styrols ohne Chinon.

	Polymerisationstemperatur		
	90°	110°	130°
Anfangsgeschwindigkeit in Prozent pro Stunde.....	1,0	4,8	17
Grundviskosität $[\eta]$ des Polymerisats *.....	0,20	0,135	0,10

b) Polymerisation bei Gegenwart von Thymochinon.

	Polymerisationstemperatur					
	90°		110°		130°	
Thymochinon-Mole/Mol Styrol ..	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Halbwertszeit des Chinonumsatzes in Stunden .....	12,2	15,8	28,4	2,88	3,75	0,82
Polymerisationsumsatz zur Halb- wertszeit in Prozent .....	1,72	1,68	1,77	2,22	2,27	3,30
Polymerisationsumsatz in Mol Styrol/Mol umgesetztes Chinon	68	33,5	17,7	84	45	133
Grundviskosität $[\eta]$ der Poly- merisate zur Halbwertszeit* .....	0,015	0,011	0,007	0,0155	0,0125	0,018
				0,0075	0,013	0,0085

\* Alle in dieser Arbeit mitgeteilten  $[\eta]$ -Werte sind in Toluol gemessen. Die Konzentrationseinheit ist g/liter.

ziehung die diesbezüglichen Zahlen der Tabelle I zur mittleren Kettenlänge der Polymerisate stehen, können wir zunächst noch nicht sagen, da wir an den Polymerisaten vorläufig nur Viskositätsmessungen ausgeführt haben; jedenfalls zeigte die Grundviskosität der Polymerisate qualitativ die gleiche Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit wie der spezifische Styrolumsatz.

*Kettenübertragung.* — Die Grundviskosität der Polymerisate wird durch den Verzögerer stärker herabgesetzt als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Da nach neueren osmotischen Messungen<sup>6</sup> die mittlere Kettenlänge der Polystyrole einer höheren als der ersten Potenz der Grundviskosität proportional geht, bedeutet das eine noch viel stärkere Herabsetzung der mittleren Kettenlänge der Polymerisate.

Die nächstliegende Erklärung dieses Umstandes ist die Annahme einer zusätzlichen *Kettenübertragung* durch das Chinon. Das bedeutet, daß das Chinon nicht nur die Fähigkeit hat, die wachsenden Ketten ihrer Wachstumsfähigkeit zu berauben (und damit die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten herabzusetzen), sondern auch die, das Wachstum einer Kette abzubrechen und dafür eine neue zu starten (wodurch die stationäre Konzentration ungeändert bleibt). Wie von *Mayo* und *Gregg*<sup>7</sup> unlängst gezeigt wurde, ist ein solcher Mechanismus auf Grund der Radikalkettentheorie der Polymerisation durchaus vorstellbar. Diese Übertragungsreaktion kann möglicherweise auch zur Gänze die große Chinonumsatzgeschwindigkeit erklären, die auch hier, ähnlich der des schon früher untersuchten Trimethylchinons, um mindestens eine Größenordnung die Geschwindigkeit der Startreaktion der thermischen Polymerisation übertrifft, der sie bei einer reinen Abbruchwirkung ja höchstens gleich sein dürfte.

*p-Tolylsulfonchinon.*<sup>8</sup> — Daß der Chinonumsatz nicht durch eine reine Abbruchwirkung bedingt sein kann, beweisen Versuche mit *p*-Tolylsulfonchinon, das von den uns zugänglichen *p*-Benzochinonderivaten das höchste Normalpotential (+ 0,81 V) hat. Die Halbwertszeit des Chinonumsatzes ist hier bei 90° und  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Molen/Mol Styrol Ausgangskonzentration 2,76 Stunden, bei  $1 \cdot 10^{-3}$  Ausgangskonzentration 3,18 Stunden. Das *p*-Tolylsulfonchinon wird also noch vier- bis fünfmal so rasch als das Thymochinon umgesetzt.

*Die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten.* — Die Polymerisationsverzögerung durch Chinone ist eine Folge der Herabsetzung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten bei der Polymerisation. Bei einem Chinon nicht zu starker Wirksamkeit, bei dem die

<sup>6</sup> Vgl. *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 444 (1948).

<sup>7</sup> *F. R. Mayo* und *R. A. Gregg*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1284 (1948).

<sup>8</sup> Das *p*-Tolylsulfonchinon verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Doz. *K. Dimroth*.

mittlere kinetische Kettenlänge noch einigermaßen beträchtlich ist, und daher der Styrolumsatz im wesentlichen durch die Reaktion der wachsenden Kette mit dem Monostyrol gegeben ist, ist der Polymerisationsumsatz proportional dieser stationären Konzentration. Das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons ( $v$ ) zur Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation ( $v_0$ ) bei der gleichen Temperatur gibt hier direkt das Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten. In der folgenden Tabelle 2 sind einige solche Verhältnisse für Thymochinon und das noch weniger wirksame Tetramethylchinon wiedergegeben.

Tabelle 2. Herabsetzung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten bei der Polymerisationsverzögerung.

	Thymochinon-Mole/Mol Styrol			Tetramethylchinon-Mole/Mol Styrol	
	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$v/v_0$ bei $90^\circ$ .....	0,13	0,085	0,06	0,52	0,36
$v/v_0$ bei $110^\circ$ .....	0,14	0,083	0,063	—	0,49
$v/v_0$ bei $130^\circ$ .....	0,18	0,14	0,11	—	0,72

Diese Zahlen bilden den unmittelbarsten experimentellen quantitativen Beleg für die *Abbruchwirkung* der Chinone. Eine quantitative Fassung der *Kettenübertragung* wird erst möglich sein, wenn die Bestimmung der Molgewichte der Polymerisate durchgeführt ist.

Im Gegensatz zur Chinonwirkung rufen bekanntlich *Peroxyde* im allgemeinen eine Beschleunigung der Styrolpolymerisation hervor, das heißt sie *erhöhen die stationäre Konzentration* der wachsenden Ketten gegenüber der thermischen Polymerisation. Wir stellen in Tabelle 3 Angaben über die Wirksamkeit einiger von uns untersuchter Polymerisationsbeschleuniger zusammen.

Es ist jeweils das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der beschleunigten und unbeschleunigten Polymerisation bei der gleichen Temperatur  $v/v_0$  sowie das umgekehrte Verhältnis der Grundviskosität  $[\eta_0]/[\eta]$  angegeben. Das Geschwindigkeitsverhältnis ist auch hier gleich dem Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten, diese ist also z. B. bei der Beschleunigung durch  $1 \cdot 10^{-3}$  Mole *o*-Brombenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei  $50^\circ$  66mal so groß wie bei der unbeschleunigten Polymerisation bei der gleichen Temperatur.

Die Bedeutung des Grundviskositätsverhältnisses ist nicht so eindeutig; erstens ist die Beziehung zwischen Grundviskosität und mittlerer Kettenlänge der Polymerisate nicht genau bekannt und zweitens ist auch die Bedeutung des Verhältnisses der mittleren Kettenlänge abhängig von den kinetischen Ansätzen für Abbruchs- und Übertragungsreaktion

Wenn das Peroxyd keine zusätzliche Abbruchs- oder Übertragungsreaktion einführt, sollte das reziproke Kettenlängenverhältnis ebenfalls gleich dem Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten sein. Wie man der Tabelle 3 entnimmt, ist eine große Abstufung der Wirksamkeit auch bei den Peroxyden vorhanden. Das trimolekulare Acetonperoxyd und das Dibenzaldiperoxyd, die beide ihre Peroxydgruppen ringförmig angeordnet haben, beschleunigen nicht. Das Dinitrobenzoylperoxyd ist ein Verzögerer.

Tabelle 3. Polymerisationsbeschleunigung durch Peroxyde.

Beschleuniger	$v/v_0$ (bei 50°) $[\eta_0]/[\eta]$		$v/v_0$ (bei 90°) $[\eta_0]/[\eta]$	
o-Brombenzoylperoxyd .....	66	19	—	—
o-Toluyloperoxyd .....	40	10	—	—
p-Toluyloperoxyd .....	27	5,3	—	—
Benzoyloperoxyd .....	20	5,3	—	—
p-Chlorbenzoyloperoxyd .....	17	6,2	18,5	4,5
Tetralinhydroperoxyd .....	8,4	3,3	6,6	2
Dekalinhydroperoxyd .....	7,8	3	5,4	2
Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-peroxyd <sup>9</sup> .....	6,5	3,4	—	—
Acetonperoxyd (trimolekular) .....	—	—	1	1
Dibenzaldiperoxyd <sup>9</sup> .....	1	—	—	—
Benzoylpersulfid .....	—	—	1	1
2,5-Dinitrobenzoyloperoxyd .....	—	—	0,25	10

*Gleichzeitige Beschleunigung und Verzögerung. Mischpolymerisation.* — Die durch Peroxyd beschleunigte Polymerisation kann nun durch Chinone wieder verzögert werden. Dabei ist es nicht etwa so, daß sich Beschleuniger und Verzögerer gegenseitig chemisch zerstören (wenigstens nicht mit einer ins Gewicht fallenden Geschwindigkeit), sondern beide üben nebeneinander ihre Funktion bei der Polymerisation aus. Dabei findet man bezüglich der Stärke der Verzögerung im allgemeinen die gleiche Reihenfolge wie bei der thermischen Polymerisation. Es tritt aber ein charakteristischer Unterschied auf: Gewisse Chinone mit so starker Abbruchwirkung, daß bei der thermischen Polymerisation bei ihrer Gegenwart keine durch Äthanol fällbaren Polymerisate entstehen, geben bei Polymerisationsanregung durch gewisse Peroxyde längerkettige Mischpolymerisate mit dem Styrol, die durch Äthanol leicht fällbar sind.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist also die Bildung solcher fällbarer Mischpolymerisate an die Anwesenheit von Benzoyloperoxyd oder seiner Substitutionsprodukte geknüpft. Von den untersuchten p-Benzochinonderivaten waren nur die vollständig substituierten zur

<sup>9</sup> In liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. M. Pailer, II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien, zur Verfügung gestellt.

Bildung fällbarer Mischpolymerisate befähigt; die Chloranilsäure allerdings nicht. Der Einbau des Chinons erfolgt wahrscheinlich als Hydrochinondiäther.

Tabelle 4. Mischpolymerisation.<sup>10</sup>

Beschleuniger	Chinon	Molverhältnis Chinon zu Styrol im Mischpolymerisat
Benzoylperoxyd	Benzochinon .....	keine Fällung
	Chloranil .....	1 : 1
	Monochlorchinon .....	keine Fällung
	2,6-Dichlorchinon .....	„ „
	Bromanil .....	3 : 4
	Trichlormethylchinon .....	2 : 3
Dekalinhydroperoxyd Tetralinhydroperoxyd Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-peroxyd o-Brombenzoylperoxyd	Chloranilsäure .....	keine Fällung
	Chloranil .....	„ „
	„ .....	„ „
	„ .....	„ „
	„ .....	1 : 1

Diese Mischpolymerisation kann man als einen Beleg für die Kettenübertragung durch die Chinone ansehen. Die Kettenübertragung könnte nach dem Schema

wachsende Kette und Chinon = stabile Kette und Chinonkeim  
oder

wachsende Kette und Chinon = Kette mit aktivem Chinonende  
verlaufen. Die zweite Reaktion wäre für die beobachtete Mischpolymerisation verantwortlich. Die Versuche lassen natürlich keine Aussage darüber zu, ob auch die Bildung kurzkettiger, nicht fällbarer Mischpolymerisate möglich ist.

Es spielt z. B. auch bei Anregung mit Tetralinhydroperoxyd bei Chloranil eine Übertragungsreaktion eine größere Rolle als bei Benzochinon; unter gleichen Umständen ( $1 \cdot 10^{-3}$  Mole Tetralinhydroperoxyd und  $3 \cdot 10^{-3}$  Mole Chinon auf 1 Mol Styrol bei  $50^\circ$  durch 62 Stunden) wird Chloranil 6mal soviel verbraucht als Benzochinon.

Auch bei der Verzögerung der peroxydbeschleunigten Polymerisation erhalten wir aus der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons nur dann ein Maß für die Verzögererwirkung des Chinons, wenn die mittlere kinetische Kettenlänge so groß ist, daß der Styrolumsatz im wesentlichen durch die Wachstumsreaktion der Polymerisation bestimmt ist. Dafür ist wieder das Thymochinon gut geeignet. Wir haben einige

<sup>10</sup> Die der Tabelle 4 zugrunde liegenden Versuche wurden von *H. Schneider* ausgeführt.

Versuche mit Anregung durch p-Chlorbenzoylperoxyd ausgeführt, da man hier auch die Beteiligung des Peroxyds an der Reaktion verfolgen kann.

Tabelle 5. Gleichzeitige Beschleunigung (p-Chlorbenzoylperoxyd) und Verzögerung (Thymochinon) der Styrolpolymerisation.  $1 \cdot 10^{-3}$  Mole p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol.

	Polymerisationstemperatur					
	50°			90°		
Mole Thymochinon/Mole Styrol	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Polymerisationsdauer in Stunden.....	19,4	30,4	65	1,5	1,75	0,9
Chinonumsatz in Prozent.....	29	22	18	49	25,5	12,5
Polymerisationsumsatz in Prozent.....	0,78	0,69	0,89	3,77	2,21	0,97
Grundviskosität $[\eta]$ der Polymerisate.....	0,022	0,016	0,010	0,015	0,010	0,009
Chlorgehalt des Polymeren in Prozent.....	0,52	0,84	1,18	0,72	1,19	1,94
Umgesetzte Mole Styrol/Mol umgesetztes Chinon.....	270	160	99	150	87	39
Mole Styrol pro eingebautes Peroxydbruchstück	66	41	29	47	29	18

Daraus ergibt sich für die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten, bezogen auf die bei der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur, folgendes Bild, das natürlich nur als erste Näherung zu betrachten ist, da wir immer nur je einen Polymerisationsumsatz als Grundlage haben.

Tabelle 6. Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten zu der bei der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur ( $c_{rel}^*$ ).

Mole Peroxyd/Mol Styrol	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mole Chinon/Mol Styrol	0	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$c_{rel}^*$ bei 50°.....	1	17	1,3	0,76	0,46	—	—
$c_{rel}^*$ bei 90°.....	1	18,5	—	—	2,5	1,3	1,08

Durch gleichzeitigen Zusatz von p-Chlorbenzoylperoxyd und Thymochinon erreichen wir, daß die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten sehr in die Nähe des Wertes bei der rein thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur kommt. Die mittlere Kettenlänge der Polymerisate liegt dabei sehr viel tiefer als die der thermischen Polymerisate, wie man aus ihrer Grundviskosität ersehen kann. Diese ist für das Polymerisat bei  $90^\circ$   $1 \cdot 10^{-3}$  Mole Peroxyd und  $2 \cdot 10^{-3}$  Mole Thymochinon, wo die stationäre Konzentration praktisch gleich der der thermischen Polymerisation bei  $90^\circ$  ist, gleich 0,009 gegen 0,20 bei der thermischen Polymerisation. Diese Verringerung der mittleren Kettenlänge ist in der Hauptsache bedingt durch die große Abbruchgeschwindigkeit, die ja im stationären Fall gleich der durch das Peroxyd erhöhten Startgeschwindigkeit sein muß. Die Kettenübertragung durch das Chinon, die ebenfalls zur Herabsetzung der mittleren Kettenlänge führt, scheint hier keine große Rolle zu spielen. Das erkennt man am besten aus der vorletzten Zeile der Tabelle 5. Das Verhältnis zwischen umgesetztem Styrol und Chinon ist nämlich viel größer als bei der thermisch angeregten Polymerisation. Merkwürdigerweise ist die Zahl der im Polymerisat gebundenen Peroxydbruchstücke bedeutend größer als die umgesetzte Chinonmolezahl. Die Bedeutung dieses Umstandes wird erst klar werden, wenn die Molegewichte der Polymerisate bestimmt sind. Versuche darüber sind im Gange.

### Zusammenfassung.

Die Verzögerung der thermisch und durch Peroxyde angeregten Polymerisation des Styrols wird untersucht.

Polymerisationsverzögerung und -beschleunigung werden durch Verringerung bzw. Erhöhung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten verursacht. Unter gewissen Voraussetzungen bildet die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit ein direktes Maß für die Änderung dieser stationären Konzentration.

Die Bildung fällbarer Mischpolymerisate aus Chinonen und Styrol unter gewissen Bedingungen wird beschrieben.

Neben der Polymerisationsverzögerung legen die Versuche auch das Stattfinden einer Kettenübertragung durch die Chinone nahe.