

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: α -Thenoylperoxyd¹.

Von

J. W. Breitenbach und **H. Karlinger**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Einleitung.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Polymerisationsbeschleunigung durch Benzoylperoxyd wurden schon vor längerer Zeit Versuche mit verschiedenen, substituierten Benzoylperoxyden ausgeführt². Diese Versuche, die aus äußeren Gründen unterbrochen wurden, zeigten, daß das p-Chlorbenzoylperoxyd in seiner polymerisationsanregenden Wirkung dem Benzoylperoxyd sehr ähnlich ist³ und ließen es daher als Modellsubstanz für die analytische Verfolgung des Einbaus von Peroxydbruchstücken zunächst sehr geeignet erscheinen.

Allerdings stellte sich bald heraus, daß bei der Anregung mit p-Chlorbenzoylperoxyd ein charakteristischer Unterschied gegenüber allen anderen untersuchten Peroxyden auftritt: die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt während einer bestimmten Zeit am Anfang der Reaktion mit der Zeit zu. Diese Erscheinung wurde von *W. Schulz*⁴ mit besonders sorgfältig gereinigtem Peroxyd reproduziert.

¹ In Analogie zur üblichen Bezeichnung des Benzoylperoxyds verwenden wir die kürzere Bezeichnung α -Thenoylperoxyd an Stelle von Di- α -thenoylperoxyd.

² Unveröffentlichte Versuche aus dem Jahre 1943. Ich möchte hier dankend der experimentellen Mitarbeit meines damaligen Laboranten *Heinrich Belohaubek* gedenken, der trotz seiner großen Jugend schon ein ausgezeichneter Experimentator war. Er rückte 1944 zum Kriegsdienst ein und ist nicht mehr zurückgekehrt. *Breitenbach*.

³ Vgl. die Zusammenstellung bei *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, *Mh. Chem.* 80, 463 (1949), Tabelle 3 auf S. 469.

⁴ *W. Schulz*, Dissertation Univ. Wien, 1949.

Wir geben in Abb. 1 einen solchen Reaktionsverlauf wieder.

Diese kinetische Sonderstellung ließ es doch ratsam erscheinen, außer dem p-Chlorbenzoylperoxyd noch ein sich völlig regelmäßig verhaltendes Peroxyd zu untersuchen. Dazu kommt noch, daß das p-Chlorbenzoylperoxyd verhältnismäßig schwer löslich ist und daher die quantitative Abtrennung des nicht umgesetzten Peroxyds vom Polymeren bei dem doch sehr geringen Gehalt an gebundenen Peroxydbruchstücken eine sehr heikle Angelegenheit ist.

Wie schon aus unserer kurzen Mitteilung hervorgeht⁵, erweist sich das α -Thenoylperoxyd für unsere Zwecke als brauchbar.

Den Angaben, die wir über die Eigenschaften des α -Thenoylperoxyds gemacht haben, fügen wir noch hinzu, daß es in Alkohol verhältnismäßig gut löslich ist, was, wie schon gesagt, für seine Abtrennung vom Polymeren von Bedeutung ist. Die Produkte der verschiedenen Synthesen zeigten bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid⁶ einen Peroxydgehalt von 98,8 bis 99,4%.

Versuchsergebnisse⁷.

Die Ergebnisse der Versuche im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol, im Temperaturbereich von 40 bis 80° C sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In Abb. 2 ist ein dilatometrisch gemessener Polymerisationsverlauf bei 70° und $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol wiedergegeben. Eine geeignete Menge der Peroxyd-Styrol-Lösung wurde im Hochvakuum in das Dilatometer eingebracht und das Sinken des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare bei der Reaktionstemperatur verfolgt.

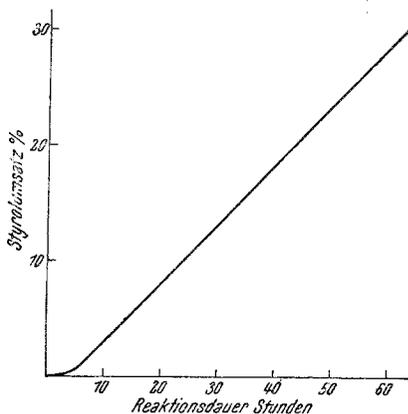


Abb. 1. Polymerisation mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 50° nach W. Schulz.

⁵ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. 80, 739 (1949). Wir möchten hier einige irrtümliche Angaben in der kurzen Mitteilung richtigstellen. In der Tabelle auf S. 740 sind die auf das α -Thenoylperoxyd bezüglichen Größen zu streichen und dafür einzusetzen: Peroxydumsatz 11,1%, Styrolumsatz 5,83%. Grundviskosität des Polymerisats 0,045 l/g. Der Satz: „Es entstehen verhältnismäßig langkettige Polymerisate“, ist daher ebenfalls zu streichen.

⁶ K. Nozaki, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 18, 584 (1946).

⁷ Bezüglich der experiment. Einzelheiten vgl. H. Karlinger, Dissertation Univ. Wien, 1950.

Tabelle 1. Zersetzung des α -Thenoylperoxyds in Styrollösung und dadurch angeregte Polymerisation des Styrols.

Nr.	Peroxyd-konzentration Mole/Mol Styrol c_p	Polymerisations-		Umsatz		Polymerisat			
		Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Dauer Stdn.	an Peroxyd in %	an Styrol in %	Grundviskosität in Toluollösung $[\eta]$ lt/g	Mittleres Molgewicht ⁸ $M \cdot 10^{-3}$	Schwefelgehalt ⁹ in %	Atome Schwefel Mol Polymeres
1	$2 \cdot 10^{-3}$	40	7	2,37	2,18	0,0905	144	—	—
2	$2 \cdot 10^{-3}$	40	7	2,31	2,21	0,090	138	—	—
3	$2 \cdot 10^{-3}$	40	14	4,34	4,35	0,0905	144	—	—
4	$2 \cdot 10^{-3}$	40	14	4,05	4,20	0,092	148	—	—
5	$2 \cdot 10^{-3}$	60	1	3,70	2,57	0,055	77,6	—	—
6	$2 \cdot 10^{-3}$	60	2	7,10	4,80	0,055	77,6	—	—
7	$2 \cdot 10^{-3}$	70	1	11,10	5,94	0,045	61	—	—
8	$2 \cdot 10^{-3}$	70	0,5	5,15	2,91	0,047	63,6	0,095	1,89
9	$2 \cdot 10^{-3}$	80	0,5	18,20	7,93	0,036	44,9	0,190	2,66
10	$2 \cdot 10^{-3}$	80	0,5	17,55	7,59	0,035	43,9	—	—
11	$1 \cdot 10^{-3}$	70	1	10,21	4,26	0,060	87	—	—
12	$1 \cdot 10^{-3}$	70	2	19,30	8,23	0,061	88	—	—
13	$1 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	20,51	15,80	0,018	20	—	—
14	$1 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	20,90	15,80	0,018	20	0,44	2,67
15	$5 \cdot 10^{-2}$	80	0,5	27,20	30,00	0,0086	7,8	1,50	3,64

Die Polymerisation beginnt, wie bei den meisten anderen Peroxyden, mit maximaler Geschwindigkeit. Man sieht, daß infolge des linearen

Verlaufes des Styrolumsatzes am Anfang aus fast allen unseren Umsatzmessungen Anfangsgeschwindigkeiten berechnet werden können. Nur bei Vers. 15 ist eine größere Korrektur notwendig.

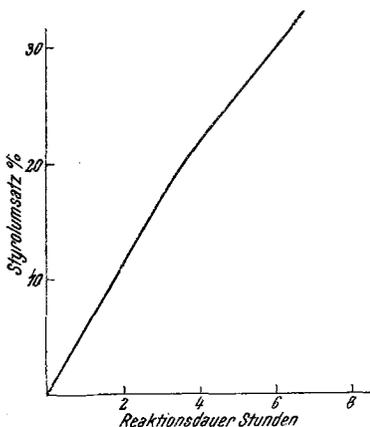


Abb. 2. Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen α -Thenoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 70°C .

Diskussion der Versuche.
Mittlerer Polymerisationsgrad der Polystyrole und Polymerisationsgeschwindigkeit.

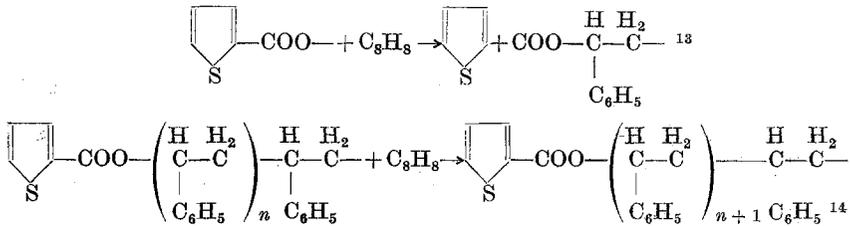
In Tabelle 2 sind die aus den Styrolumsätzen und mittleren Molgewichten der Tabelle 1 berechneten kinetischen Anfangsgrößen enthalten¹⁰.

⁸ Aus der Grundviskosität berechnet nach der Beziehung $M = 2,88 \cdot 10^6 [\eta]^{1,247}$, vgl. *J. W. Breitenbach, A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl, Mh. Chem. 81, 455 (1950)*.

⁹ Alle in dieser Arbeit mitgeteilten Schwefelgehalte wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes bestimmt. Vgl. *H. Wagner und F. Bühler, Mikrochem. 36/37, 641 (1951)*.

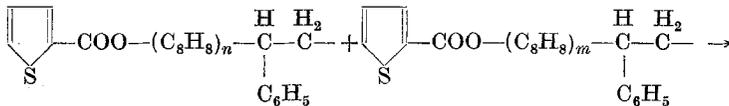
¹⁰ Die Konzentrationen sind immer in Molen auf 1 Mol Styrol angegeben,

Bildung und weiteres Wachstum der Polystyrolketten:

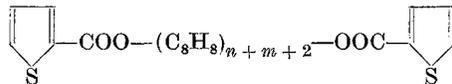


Geschwindigkeit $v_2 = -\frac{dc_M}{dt} = k_2 c_R c_M$ (c_M Konzentration des Monomeren).

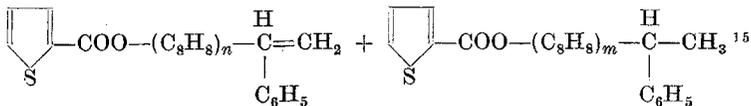
Abbruchsreaktion der Polystyrolketten:



Addition



Disproportionierung



Geschwindigkeit $v_3 = -\frac{dc_R}{dt} = k_3 c_R^2$.

Aus diesem Schema erhält man bekanntlich¹⁶ für die stationäre Konzentration der Radikale c_R :

$$c_R = \sqrt{\frac{k_1 c_P}{k_3}}$$

¹⁴ Es ist sicher eine zu weitgehende Vereinfachung, die Reaktionsfähigkeit der primär gebildeten Peroxydbruchstücke und der wachsenden Ketten gleichzusetzen. Hier, wo es nur auf die Ermittlung der Form der Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration ankommt, ist diese Vereinfachung unbedenklich.

¹⁵ Die Größe des Schwefelgehaltes der Polymerisate spricht dafür, daß die Abbruchsreaktion tatsächlich eine Addition zweier Radikale und nicht eine Disproportionierung ist. Allerdings zeigen Lichtstreuungsmessungen an Lösungen solcher Polymerisate (unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Duch*), daß es sich doch um eine Disproportionierung handeln dürfte. Man muß gegenwärtig wohl noch beide Möglichkeiten in Betracht ziehen.

¹⁶ Vgl. *J. W. Breitenbach*, *Mh. Chem.* **71**, 721 (1938).

für die Geschwindigkeit des Styrolumsatzes (identisch mit der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion v_2):

$$v_2 = -\frac{dc_M}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} c_P,$$

für den mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate \bar{P} :

$$\bar{P} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 k_3} c_P}.$$

Diese Beziehung gilt bei Abbruch durch Disproportionierung; bei Radikaladdition ist die rechte Seite mit 2 zu multiplizieren.

Die Zahlen in den Spalten 6, 7, 8 und 9 der Tabelle 2 zeigen, daß die quantitativen Folgerungen aus diesem einfachen kinetischen Schema von den Versuchen nur näherungsweise erfüllt werden.

Eine eingehende Diskussion wird an einem umfangreichen Versuchsmaterial über Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung erfolgen¹⁷, doch sei hier schon auf die zwei wichtigsten Punkte hingewiesen, die sich aus den Versuchen bei 80° mit variiertem Peroxydkonzentration ergeben.

1. Der Quotient v_2/\sqrt{c} nimmt mit steigender Konzentration ab. Das bedeutet, daß bei höherer Peroxydkonzentration ein geringerer Bruchteil des Peroxyds zur Polymerisationsanregung ausgenutzt wird, und zwar entspricht dem Konzentrationsverhältnis 1:5:25 ein solches der wirksamen Peroxydkonzentration von 1:4:16.

2. Das Produkt $v_2 \bar{P}$ nimmt mit steigender Peroxydkonzentration ab. Das bedeutet, daß doch eine Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd stattfindet. Aus der Beziehung

$$1/v_2 \bar{P} = k_3/k_2^2 + k_4 c_P/k_2 v_2$$

ergibt sich $k_2^2/k_3 = 75$ und die Übertragungskonstante des Thenoylperoxyds $C = k_4/k_2 = 0,11$.

Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung.

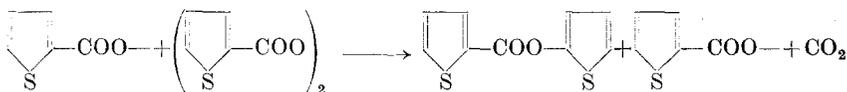
Die Geschwindigkeit der Primärreaktion müßte nach unserem einfachen Schema identisch sein mit der Geschwindigkeit des Peroxydzerfalls.

Aus den Vers. 7, 8, 11 und 12 (Tabelle 1) sieht man, daß bei diesen kleinen Peroxydkonzentrationen die Zersetzung des Peroxyds angenähert nach 1. Ordnung verläuft, was einer monomolekularen Zerfallsreaktion entsprechen kann. Bei höheren Konzentrationen (Vers. 13, 14 und 15 in Vergleich zu 9 und 10) nimmt allerdings die Zersetzungsgeschwindigkeit

¹⁷ J. W. Breitenbach und E. Kindl, unveröffentlichte Versuche.

stärker als nach 1. Ordnung zu. Das entspricht durchaus dem Verhalten des Benzoylperoxyds in einigen Lösungsmitteln, das besonders von *Nozaki* und *Bartlett*¹⁸ und von *Barnett* und *Vaughan*¹⁹ untersucht wurde.

Die Deutung dieser Konzentrationsabhängigkeit erfolgte durch *Nozaki* und *Bartlett*¹⁸ in dem Sinne, daß neben dem primären Zerfall auch eine Zersetzung des Peroxyds durch die primär gebildeten Radikale stattfindet, z. B. in folgender Weise:



Das Peroxyd wird daher zersetzt nach folgender Gleichung:

$$-\frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{2} k_1 c_P + k_4 c_R c_P.$$

Unter gewissen Voraussetzungen kann man nach *Nozaki* und *Bartlett*¹⁸ aus der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit die beiden Anteile getrennt berechnen. Durch Anwendung des *Nozaki-Bartlett*-Formalismus auf die Vers. 9, 10, 13, 14 und 15 erhält man das Ergebnis, daß bei der Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ 91% des zersetzter Peroxyds dem Primärzerfall entsprechen, bei $1 \cdot 10^{-2}$ 82% und bei $5 \cdot 10^{-2}$ 67%.

Der Rest entspricht der Zersetzung durch Reaktion des Peroxyds mit Radikalen. Würden wir für alle Radikale eine gleiche Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Peroxyd annehmen, so würde das eine entsprechend große Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd bedeuten. Es müßten sich dann die mittleren Polymerisationsgrade der bei den drei Peroxydkonzentrationen erhaltenen Polymerisate wie 1 : 0,35 : 0,11 verhalten, während das Verhältnis in Wirklichkeit 1 : 0,44 : 0,175 ist. Das heißt, die wachsenden Ketten reagieren jedenfalls viel zu langsam mit dem Peroxyd, um die zusätzliche Peroxydzersetzung zur Gänze decken zu können. Es müssen daher die unmittelbaren Zersetzungsprodukte des Peroxyds eine größere Reaktionsfähigkeit gegen das Peroxyd besitzen als die wachsenden Ketten.

Peroxydzersetzung und Polymerisation.

Um die Polymerisation quantitativ zum Peroxydzerfall in Beziehung zu setzen, wird man zweckmäßig die Zahl der gebildeten Polymermolekel mit den umgesetzten Molekeln Peroxyd vergleichen. Aus den Angaben der Tabelle I erhält man:

¹⁸ *K. Nozaki* und *P. D. Bartlett*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).

¹⁹ *B. Barnett* und *W. E. Vaughan*, *J. Physic. Colloid. Chem.* **51**, 926, 942 (1947).

Bei $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol werden auf 1 Mol umgesetzttes Peroxyd gebildet bei 40° 0,35 Mole Polymeres,

		60°	0,46	,,	,,
		70°	0,46	,,	,,
		80°	0,51	,,	,,
bei $1 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd		70°	0,50	,,	,,
„ $1 \cdot 10^{-2}$ „ „		80°	0,41	,,	,,
„ $5 \cdot 10^{-2}$ „ „		80°	0,30	,,	,,

Bezieht man bei den Versuchen bei 80° die Zahl der bei den verschiedenen Peroxydkonzentrationen gebildeten Mole Polymeres auf den Primärzerfall, so sind die entsprechenden Zahlen 0,56, 0,51 und 0,45. Es scheint also beim α -Thenoylperoxyd die Zahl von etwa $\frac{1}{2}$ Mol Polymeres auf ein Mol primär zersetztes Peroxyd eine allgemeine Bedeutung zu haben. Wie man aus der letzten Spalte der Tabelle I entnimmt, liegt die Zahl der im Polymeren gebundenen Peroxydbruchstücke doch soweit in der Nähe von zwei (mit Ausnahme des bei der höchsten Peroxydkonzentration gewonnenen Produktes), daß für das Polymere eine lineare Kettenstruktur mit je einem Peroxydbruchstück an jedem Ende zunächst einige Wahrscheinlichkeit hat.

Der Mehrgehalt an Peroxydendgruppen kann z. B. durch Nebenreaktionen des Peroxyds mit Monomeren und Polymeren erzeugt werden²⁰.

Wenn solche Nebenreaktionen des Peroxyds mit vergleichbarer Geschwindigkeit sowohl mit dem Polymeren als auch dem Monomeren verlaufen, können sie auch zum großen Teil für den nicht im Polymerisat gebundenen Bruchteil des zersetzten Peroxyds verantwortlich sein. Auch bei Vers. 8 ist die analytische Genauigkeit nicht so groß, um bei dem extrem kleinen Schwefelwert einen Durchschnittsgehalt von etwas über 2 Atomen pro Molekel auszuschließen. Der Polymerisationsumsatz

²⁰ Daß solche Reaktionen tatsächlich stattfinden, wurde im Falle des Polystyrols und o-Chlorbenzoylperoxyds von A. Renner, Dissertation Univ. Wien, 1950, gezeigt. 0,01 Mol o-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol durch 4,25 Stdn. auf 70° erwärmt, ergaben ein Polymeres mit 0,84% chemisch gebundenem Chlor. In einem 2. Versuch wurde mit einer chlorfreien Polystyrolfraktion ($\bar{M} \sim 60000$), Benzol und o-Chlorbenzoylperoxyd eine Mischung hergestellt, deren Zusammensetzung dem Reaktionsgemisch des 1. Versuches entsprach, nur daß an Stelle von Monostyrol Benzol enthalten war. Nach ebenfalls 4,25stünd. Erhitzen auf 70° hatte das Polymere nach sorgfältiger oftmaliger Umfällung einen Chlorgehalt von 0,43%. Es kann daher tatsächlich unter geeigneten Bedingungen ein sehr beträchtlicher Bruchteil des Chlorgehaltes durch Reaktionen zustande kommen, die nichts mit der Polymerisation zu tun haben. Dieser Umstand läßt es natürlich, auch bei Abwesenheit von Übertragungsreaktionen mit dem Peroxyd, fraglich erscheinen, ob man auf Grund solcher Endgruppenbestimmungen zwischen Additions- und Disproportionierungsabbruch entscheiden kann.

bei diesem Versuch ist so klein (3%), daß auch hier das Peroxydefizit durch eine Nebenreaktion zwischen dem Peroxyd und Monomeren gedeckt werden kann. Ein entsprechender Teil der nicht im Polymerisat gebundenen Peroxydbruchstücke ist natürlich auch in den Reaktionsprodukten der Reaktion zwischen Peroxydradikal und Peroxyd vorhanden.

Temperaturabhängigkeit.

Betrachten wir die Temperaturabhängigkeit der bei $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol gemessenen Größen, so ergibt sich, daß alle mit guter Annäherung durch *Arrhenius*-Gleichungen darstellbar sind, und zwar:

Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 (in 1 Std. umgesetzter Bruchteil Styrol):

$$\log v_2 = 12,36 - 4660/T;$$

mittlerer Polymerisationsgrad \bar{P} :

$$\log \bar{P} = -1,55 + 1480/T;$$

Geschwindigkeit der Kettenbildung v_1 (auf 1 Mol Styrol/Std. gebildete Mole Polymeres):

$$\log v_1 = 13,92 - 6140/T;$$

Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung v_z (in 1 Std. umgesetzter Bruchteil):

$$\log v_z = 15,81 - 5750/T;$$

auf 1 Mol Styrol/Std. umgesetzte Mole Peroxyd v_z' :

$$\log v_z' = 13,11 - 5750/T$$

und schließlich das Verhältnis zwischen der Zahl der gebildeten Mole Polymeres und umgesetzten Mole Peroxyd:

$$\log \frac{v_1}{v_z'} = 0,81 - 390/T.$$

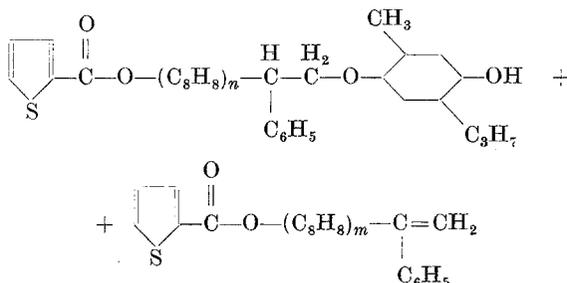
Die kinetische Auswertung dieser Beziehungen wird später in einem größeren Zusammenhang erfolgen.

Verzögerung durch Thymochinon.

Um schließlich auch zu quantitativen Angaben über den Aufbau der Polymerisate zu kommen, die bei der Chinonverzögerung entstehen, haben wir besonders in Hinblick auf die merkwürdigen Ergebnisse mit *p*-Chlorbenzoylperoxyd und Thymochinon²¹ auch 2 Versuche mit α -Thenoylperoxyd und Thymochinon ausgeführt.

²¹ J. W. Breitenbach, Mh. Chem. 80, 737 (1949).

die Möglichkeit einer Disproportionierung nicht auszuschließen. Die Endprodukte im obigen Schema hätten dann folgende Struktur:



Das Zwischenprodukt (I) hat praktisch keine Fähigkeit, die Polymerisationskette fortzusetzen, das heißt die Abbruchreaktion durch das Chinon besteht in der ersten Stufe in der Überführung des wachstumsfähigen Radikals in ein nicht mehr wachstumsfähiges und in der zweiten Stufe in der Reaktion eines nicht mehr wachstumsfähigen Radikals mit einem wachstumsfähigen zum stabilen Endprodukt.

Der Vergleich mit Vers. 8 aus Tabelle 1 zeigt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit viel stärker herabgesetzt wird als der mittlere Polymerisationsgrad. Das steht in einem ausgesprochenen Gegensatz zur Verzögerung der thermischen Polymerisation durch Thymochinon, bei der das umgekehrte der Fall ist. Dieser Gegensatz ist aber durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der thermischen Polymerisation nur eine Art von Radikalen im Spiel ist, während bei Peroxydanregung die primär durch den Peroxydzerfall gebildeten Radikale sich, wie schon das verschiedene Verhalten gegen das Peroxyd selbst zeigt, chemisch von den wachsenden Radikalketten unterscheiden.

Zur Deutung unseres Befundes muß man ganz analog annehmen, daß die Peroxydradikale auch eine größere Reaktionsfähigkeit mit dem Chinon besitzen als die wachsenden Ketten. Die Zahlen der Tabelle 3 bedeuten dann, daß die Peroxydradikale mindestens doppelt so rasch mit Thymochinon reagieren als die wachsenden Ketten, wahrscheinlich aber noch rascher, wenn die Verhältnisse bezüglich Kettenübertragung durch das Chinon ähnliche sind wie bei thermischer Anregung.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Zersetzung des α -Thenoylperoxyds in Styrollösung und die dadurch angeregte Styrolpolymerisation im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Styrol und im Temperaturbereich von 40 bis 80°C untersucht.

2. Die kinetischen Befunde liefern quantitative Beziehungen für die folgenden, in dem untersuchten System auftretenden Reaktionen:

Zerfall des Peroxyds in zwei Radikale (Peroxydradikale);

Bildung wachsender Ketten durch Addition eines Peroxydradikals an eine Styroldoppelbindung;

Reaktion eines Peroxydradikals mit Peroxyd;

Kettenwachstum;

Übertragungsreaktion der wachsenden Kette mit dem Peroxyd;

Kettenabbruch durch Addition zweier wachsender Ketten;

Nebenreaktionen zwischen Peroxyd und Polymerem und zwischen Peroxyd und Monomerem.

3. Die Abbruchsreaktion mit Thymochinon führt zu Polymerisaten, die ebenfalls zwei Peroxybruchstücke in der Molekel gebunden enthalten. Die Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Thymochinon ist hier stärker als die des mittleren Molgewichtes der Polymerisate, während bei thermischer Polymerisation das Umgekehrte der Fall ist.