

Der Mechanismus der Bildung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisate.

Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die makromolekularen Reaktionsprodukte, die aus Styrol und Chloranil bei Gegenwart von Benzoylperoxyd entstehen, wurden schon von *Breitenbach* und *Schneider*¹ als Mischpolymerisate erkannt. Ihre Struktur wurde von *Breitenbach* und *Renner*² aufgeklärt. Es handelt sich um Mischpolymerisate zwischen Styrol und Chloranil, in denen das Chloranil als Tetrachlorhydrochinonäther gebunden ist. Die mittlere Zahl der Styrolreste zwischen zwei Chloranilresten ist dabei vom Mischungsverhältnis Styrol-Chloranil im Polymerisationsansatz abhängig; ihr Grenzwert für hohe Chloranilkonzentrationen ist eins, das heißt das Verhältnis Chloranilrest : Styrolrest im Mischpolymerisat kann höchstens 1 : 1 sein. Aus einer bei 70° gesättigten Lösung von Chloranil in Styrol wurde z. B. ein Mischpolymerisat vom mittleren Molgewicht 21000 erhalten; es enthält im Mittel 70 Styrol- und 56 Chloranilreste in der Molekel.

Nachdem also die Natur dieser Stoffe als Mischpolymerisate festgelegt ist, erschien es uns wünschenswert, auch die Besonderheiten ihrer Bildung näher zu untersuchen. Drei Umstände sind es, die hier von Anfang an auffällig waren:

1. Die Bildung hochmolekularer, durch Alkoholfällung isolierbarer Mischpolymerisate aus Styrol und Chloranil findet nur bei Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd oder seinen Derivaten, nicht aber bei der thermischen Polymerisation statt.

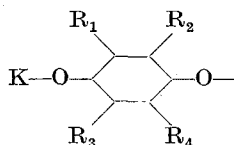
¹ *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

² *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 507 (1950).

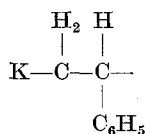
2. Die Bildung der hochmolekularen Mischpolymerisate ist von der chemischen Natur des Chinons stark abhängig. Offenbar ist eine möglichst hohe Halogensubstitution im Kern günstig.

3. Von den bisher untersuchten geben nur die aromatisch substituierten Vinylverbindungen Chloranil-Mischpolymerisate.

Die Punkte 2 und 3 wird man wohl auf Grund der schon weitgehend ausgearbeiteten Mischpolymerisationskinetik verstehen können³. Die maßgebenden Größen sind die Reaktionsfähigkeit des Radikals



(Sauerstoffradikal; K bedeutet die aus Monomer- und Chinonresten bestehende Molekülkette) gegen die Doppelbindung des Monomeren und die des Radikals



(Kohlenstoffradikal; K wie oben) gegen Monomeres und Chinon. Die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffradikals gegen die Carbonylbindung des Chinons wird man wohl allgemein Null setzen können. Außerdem wird auch die Additionsreaktion zwischen Sauerstoffradikal und Kohlenstoffradikal eine ausschlaggebende Rolle spielen. Diese Reaktion bedingt ja mit die Verzögerungswirkung der Chinone, und wenn sie zu rasch verläuft, so wird es auf jeden Fall nur zur Bildung sehr kurzketziger Produkte kommen. Das Nichteintreten der Bildung hochmolekularer Mischpolymerisate kann darnach zwei Ursachen haben:

1. Die mangelnde Fähigkeit des Sauerstoffradikals, sich an die Kohlenstoffdoppelbindung des Monomeren unter Bildung eines Kohlenstoffradikals anzulagern.

2. Die zu große Fähigkeit des Sauerstoffradikals, sich mit einem Kohlenstoffradikal zu vereinen.

Nicht ohne weiteres klar ist aber der Punkt eins. Um die Verhältnisse quantitativ zu überblicken, haben wir Versuche über den Einfluß der Peroxydkonzentration auf die Bildung der Mischpolymerisate ausgeführt⁴.

³ F. R. Mayo und C. Walling, Chem. Reviews **46**, 191 (1950). — Vgl. auch J. W. Breitenbach, A. Schindler und Ch. Pflug, Mh. Chem. **81**, 21 (1950).

⁴ Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche siehe: H. Karlinger, Dissertation Wien (1950).

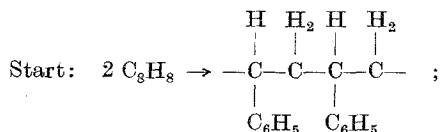
Tabelle 1. Mischpolymerisation von Styrol mit Chloranil bei Gegenwart von Benzoylperoxyd bei 70°.

Nr.	Polymerisationsansatz		Reaktions- dauer in Std.	Styrol- umsatz in %	Chinon- umsatz %	Durch Alkoholfällung gewonnenes Mischpolymerisat		
	Mole Chinon	Mole Peroxyd				Menge g/Mol Styrol	Grund- viskosität 1/g	Chlorgehalt % ⁵
	auf 1 Mol Styrol							
1	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,32	0,64	61,0	—	0,0077	33,29
2	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,24	14,0	0,178	0,0088	35,00
3	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,33	0,88	45,0	—	0,0088	34,93
4	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	17,0	0,15	22,0	—	0,0089	33,75
5	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	48,0	0,21	22,0	0,243	0,0100	33,09
6	$6 \cdot 10^{-3}$	0	130,0	0,30	21,0	Keine Fällung		

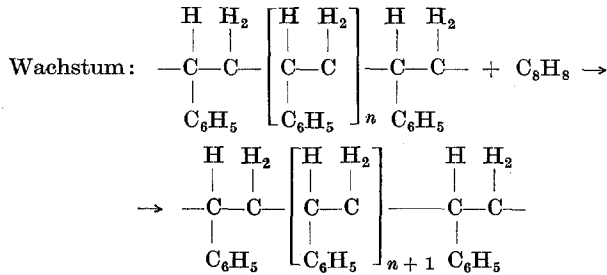
Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daß bis herab zu der kleinsten verwendeten Peroxydkonzentration Mischpolymerisate von etwa der gleichen Zusammensetzung und Molekelgröße gebildet werden. Beim Fehlen des Peroxyds unterbleibt ihre Bildung vollständig.

Auch bei Gegenwart von Peroxyd ist aber keineswegs das ganze umgesetzte Chloranil im isolierten Mischpolymerisat enthalten. Bei Versuch 2 sind es 52%, bei Versuch 5 43%. Es wird ein beträchtlicher Bruchteil in Form von nicht fällbaren, nicht näher untersuchten Verbindungen gebunden, die natürlich zum Teil auch Mischpolymerisate von niedrigerem Molgewicht sein können.

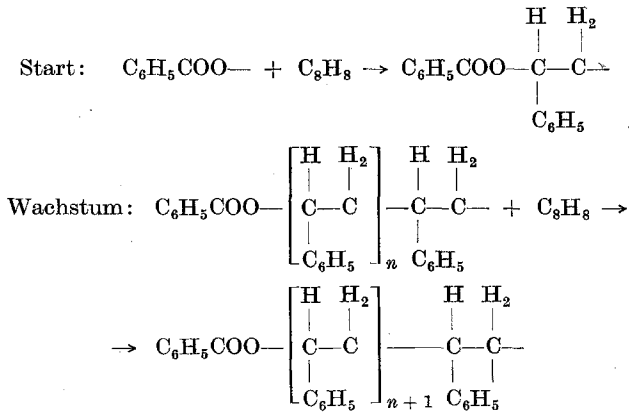
Die sprunghafte Änderung der Tendenz zur Mischpolymerisation bei Zufügung von Benzoylperoxyd zum Styrol-Chloranil-Gemisch steht aber nach unseren Versuchen außer Zweifel. Die Frage nach der Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens legt die andere Frage nahe, ob es nämlich noch andere Unterschiede grundsätzlicher Natur zwischen der thermischen und peroxydangeregten Styrolpolymerisation gibt, die vielleicht damit in Verbindung gebracht werden können. In der Tat ist ein solcher Unterschied denkbar. Die thermische Polymerisation verläuft wahrscheinlich über *Biradikale*, die nach folgenden zwei Reaktionen entstehen:



⁵ Die Chlorbestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt. Vgl. *H. Wagner* und *F. Bühler*, *Mikrochem.*, im Druck.



Bei Peroxydanregung sind die wachsenden Ketten dagegen *Monoradikale*, entstanden nach:



Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten gegen Chloranil ist dann die folgende. Bei der thermischen Polymerisation wird durch Addition des Chloranils an das eine Ende des Biradikals, in der Hauptsache wahrscheinlich des bimolekularen, ein Biradikal mit einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffende entstehen. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der beiden Enden miteinander und ihrer räumlichen Nachbarschaft ist die Wahrscheinlichkeit für einen innermolekularen Kettenabbruch sehr groß. Es wird schließlich in der Hauptsache eine Verbindung aus zwei Molekeln Styrol und einer Molekel Chinon entstehen.

Bei den Monoradikalen, die bei Peroxydanregung entstehen, ist dagegen eine solche innermolekulare Kettenabbruchsreaktion natürlich nicht möglich. Hier tritt das Wechselspiel zwischen den Mischpolymerisations-Wachstumsreaktionen und der Abbruchsreaktion zwischen zwei unabhängigen voneinander wachsenden Ketten auf.

Die verhältnismäßig geringe Kettenlänge der entstehenden Mischpolymerisate zeigt, daß auch hier die Geschwindigkeit der Vereinigung zweier Radikale groß ist.

Aus den in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen kann man auch den

für die Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation gültigen r_1 -Wert (für $r_2 = 0$) berechnen³. Es ergibt sich

$$r_1 = 0,003.$$

Dieser Wert hat zweifellos nur eine sehr geringe Genauigkeit, da sicher nicht das gesamte Mischpolymerisat ausgefällt wurde. Aus einem Polymerisationsansatz mit $1,5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chloranil auf 1 Mol Styrol wurde z. B. durch Fällung ein Polymerisat mit 16,5% Chlor isoliert, während mit dem obigen r_1 sich ein Chlorgehalt von 24% berechnen würde. Allerdings waren in diesem Falle im gefällten Mischpolymerisat sogar nur 25% des umgesetzten Chloranils gebunden.

Um festzustellen, ob — entsprechend dem oben diskutierten Mechanismus — bei der Mischpolymerisation Peroxybruchstücke im Polymerisat chemisch gebunden sind, wurde eine Polymerisation mit Anregung durch Di- α -thenoylperoxyd durchgeführt⁶. Der Polymerisationsansatz war $6 \cdot 10^{-3}$ Mole Chloranil und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Thenoylperoxyd auf ein Mol Styrol. Polymerisation durch 4,6 Stdn. bei 70°. Durch 5malige Fällung mit Alkohol wurde ein Polymerisat mit der Grundviskosität $[\eta]_{\text{Tol}} = 0,0089$ l/g, Chlorgehalt 27,5% und Schwefelgehalt 0,55%, erhalten⁷. Damit ist bewiesen, daß das Mischpolymerisat Peroxybruchstücke chemisch gebunden enthält. Eine exakte quantitative Angabe über ihre Zahl kann noch nicht gemacht werden. Aus den vorhandenen osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen an solchen Mischpolymerisaten² kann man immerhin schließen, daß die Zahl der Peroxybruchstücke pro Molekel zwischen eins und zwei liegen muß.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Mischpolymerisation zwischen Styrol und Chloranil bei variierter Benzoylperoxydkonzentration untersucht.

2. Nur bei Anwesenheit von Peroxyd werden makromolekulare Mischpolymerisate gebildet. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür wird gegeben.

3. Das Mischpolymerisat enthält Peroxybruchstücke chemisch gebunden.

⁶ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, *Mh. Chem.* **80**, 739 (1949).

⁷ Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurde im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt. Vgl. Anm. 4.