

Polymerisationsverzögerung beim Acrylsäuremethylester und die Gesetzmäßigkeiten der Verzögerung durch Chinone.

Von
J. W. Breitenbach und A. Fally.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Die Einwirkung von 19 verschiedenen Chinonen auf die durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation des Acrylsäuremethylesters (Polymerisationsverzögerung) wird untersucht, sowie die Kettenübertragung durch Tetrabromkohlenstoff. Bei einigen Versuchen diente α -Azoisobuttersäurenitril als Startsubstanz. Gemessen wurden Polymerisationsgeschwindigkeit und Grundviskosität (Viskositätszahl) der Polymerisate.

Eine strenge Beziehung der Wirksamkeit der Chinone zu ihrem Redoxpotential gilt nur bei den methylsubstituierten p-Benzochinonen; diesen schließen sich Thymochinon, α -Naphthochinon und 2,3-Dichlornaphthochinon an. Die physikalische Bedeutung dieser Beziehung und der Abweichungen bei den anderen Chinonen wird diskutiert. Die Abhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate von der Polymerisationsgeschwindigkeit für die verschiedenen Chinone stimmt in erster Näherung mit einem einfachen Verzögerungsmechanismus überein.

Unter den Monovinylverbindungen, die zur Bildung hochmolekularer Polymerisate durch Radikalkettenpolymerisation fähig sind, ragen Acrylsäuremethyl- und -äthylester durch ihre extrem große Polymerisationsfähigkeit hervor. Diese äußert sich einmal darin, daß diese Stoffe — bei gleicher Geschwindigkeit der radikalliefernden Reaktion — eine größere Polymerisationsgeschwindigkeit zeigen als andere Monovinylverbindungen (Tabelle 1) und daß sie, wie wir für Acrylsäuremethylester schon berichtet haben, so langkettige Polymerisate liefern, daß es unter

geeigneten Bedingungen sogar zur Bildung unlöslicher inhomogener Polymerisate kommt¹.

Tabelle 1. Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation verschiedener Monomere bei 20°C mit $1 \cdot 10^{-4}$ Mol Benzoylperoxyd auf 1 Mol Monomeres.

	Styrol	Vinylehlorid	Methylmethacrylat	Äthylacrylat ²	Methylacrylat
%/Std. . . .	0,005	0,03	0,04	0,2	0,4

Beide Erscheinungen, nämlich die extrem große Polymerisationsgeschwindigkeit, die, zusammen mit der auch hier auftretenden Geschwindigkeitssteigerung bei größerem Polymerisationsumsatz, zu einem instationären Reaktionsverlauf führt, und das Auftreten unlöslicher Polymerisate verursachen Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung der Polymerisation und machen auch eine theoretische Behandlung der Kinetik des Prozesses schwierig.

Es ist bekannt, daß man durch Polymerisation in Lösung auch beim Acrylsäuremethylester sowohl die Geschwindigkeit der Polymerisation als auch den mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate herabsetzen kann.

Wir beschäftigen uns hier damit, das gleiche Ziel für den *unverdünnten* Acrylsäuremethylester zu erreichen. Es kommt dafür vor allem die Anwendung geeigneter Polymerisationsverzögerer in Frage. Gerade die extreme Polymerisationsfähigkeit des Acrylsäuremethylesters läßt die Anwendung sehr wirksamer Verzögerer als möglich erscheinen, die eben wegen ihrer großen Wirksamkeit etwa beim Styrol nicht mehr quantitativ auf die Geschwindigkeit der durch sie eingeführten Abbruchsreaktion mit der wachsenden Kette untersucht werden können. Man kann also eine Erweiterung unserer Kenntnis der Verzögerungskinetik erwarten. Daneben haben wir auch einige Versuche über Kettenübertragung ausgeführt, da man damit, im Idealfall, bei gleichbleibender Polymerisationsgeschwindigkeit eine gesetzmäßige Abstufung des mittleren Polymerisationsgrades erhalten sollte.

1. Substanzen; Versuchsmethodik.

Es wurde ein besonders reiner *Acrylsäuremethylester* der Firma Röhm und Haas, Darmstadt³, und ein technisches Produkt von Eastman Kodak

¹ J. W. Breitenbach und A. Fally, Mh. Chem. 82, 1118 (1951).

² Nach $3\frac{1}{2}$ stündiger Polymerisationsdauer ist ein unlösliches Polymerisat entstanden, das inhomogene Anteile enthält.

³ Wir danken der Chemischen Fabrik Röhm und Haas, Darmstadt, besonders Herrn Dr. E. Trommsdorff, für die Überlassung dieses Präparats.

Company verwendet. Der Ester wurde vor seiner Verwendung zweimal im Stickstoffstrom fraktioniert destilliert. Die Brechungsindizes der verwendeten Produkte betragen: $n_D^{20} = 1,4027$ (Röhm und Haas); 1,4026 (Eastman Kodak). In ihrem kinetischen Verhalten stimmten die beiden Präparate überein.

Die *Chinone* wurden zum Teil nach bekannten Vorschriften hergestellt, zum Teil in besterhältlicher Reinheit bezogen und wenn möglich, vor ihrer Verwendung unter vermindertem Druck im Stickstoffstrom sublimiert. Die Schmelzpunkte stimmten mit den Literaturangaben hinreichend überein. — Das *Benzoylperoxyd* wurde durch zweimaliges Lösen in Chloroform und Eingießen in eine 10fache Menge Methanol gereinigt. Bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid erwies es sich als 99,2- bis 99,6%ig. — Das α -*Azoisobuttersäurenitril* wurde nach Umkristallisieren aus Alkohol analytisch auf seine Reinheit geprüft. — Der *Tetrabromkohlenstoff* (von Eastman Kodak Company) wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Der *Polymerisationsumsatz* wurde durch *Ausfällen* des Polymeren mit der zehnfachen Menge Methanol bestimmt. Das ausgefällte Polymere war bei einer Grundviskosität größer als etwa 0,2 flockig. Bei kleinerer Grundviskosität war das Polymere weich und klebrig. In diesem Fall erfolgte die Fällung in einem Abdampfkolben; hier wurde nach dem vollständigen Absitzen des Polymeren das Methanol abdekantiert und das Polymere bei 50° C im Vak. getrocknet.

Die zur Brombestimmung verwendeten Polymeren wurden, um jede Möglichkeit einer nachträglichen Reaktion von Tetrabromkohlenstoff mit dem Polymeren zu vermeiden, ohne Zwischentrocknung durch viermaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Methanol gereinigt. Das so gereinigte Polymere war sehr weich und nicht filtrierbar. Es wurde in Benzol gelöst, die Lösung eingefroren und im Hochvakuum das Benzol absublimiert. Das zurückbleibende Polymere war fest, porös und papierartig.

Zur Erzielung reproduzierbarer Polymerisationsgeschwindigkeiten ist *weitgehender Ausschluß* von *Sauerstoff* bei der Polymerisation notwendig, da dieser ein sehr wirksamer Inhibitor ist. Ein mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck gesättigter Acrylsäuremethylester gab mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester bei 20° keine Polymerisation durch 47 Stdn. (in einem empfindlichen Dilatometer bestimmt) und polymerisierte dann mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 5,8%/Stdn., was für die zusätzliche Anregung durch Peroxyde spricht, die vorher in der Sauerstoffabbruchsreaktion gebildet wurden.

2. Viskositätsmessungen.

Die Polymerisate wurden durch Viskositätsmessungen in Benzol-lösung charakterisiert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität für drei

Polymerisate, die den gesamten untersuchten Grundviskositätsbereich umfassen, zusammengestellt.

In allen Fällen ergibt sich in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von der Konzentration von der Form

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c^4.$$

Tabelle 2. Viskositätsmessungen in Benzollösung.

Polymeres	Konz. c g/l	η_{sp}	η_{sp}/c
Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd und $8 \cdot 10^{-3}$ Benzochinon bei 50° durch 48 Stdn.	13,79	0,479	0,0348
	9,20	0,304	0,0331
	6,89	0,222	0,0322
	5,50	0,175	0,0318
	4,59	0,144	0,0314
	3,44	0,1105	0,0322
	2,75	0,0852	0,0311
	2,29	0,0708	0,0308
	0		0,030
Polymerisation mit $4 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd und $1 \cdot 10^{-3}$ Benzochinon bei 50° durch 1,1 Stdn.	2,76	0,363	0,132
	1,38	0,1725	0,126
	0,92	0,117	0,127
	0,69	0,084	0,122
	0		0,119
Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd bei 20° durch 0,35 Stdn.	0,322	0,615	1,915
	0,161	0,286	1,778
	0,107	0,184	1,72
	0,0805	0,136	1,69
	0		1,61

Der Grenzwert für die Konzentration Null (Grundviskosität, Viskositätszahl) $[\eta]$ kann daher bequem aus einer Viskositätsmessung erhalten werden, und zwar nach

$$[\eta] = \frac{[\eta_{sp}]}{c(1 + 0,35 \eta_{sp})}^5.$$

Einen Vergleich der Grundviskositäten eines Acrylsäuremethylesterpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Tabelle 3.

⁴ M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2716 (1942).

⁵ G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. 158, 130 (1941).

Tabelle 3. Grundviskosität eines Polymethylacrylats in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel					
	Benzol	Toluol	Chloroform	Aceton	Essigsäure	Essigsäureanhydrid
$[\eta]$	0,090	0,053	0,15	0,082	0,11	0,105

3. Kettenübertragung.

Als Kettenüberträger wurde *Tetrabromkohlenstoff* verwendet, der sich für diesen Zweck schon bei der peroxydangeregten Styrolpolymerisation als brauchbar erwiesen hatte⁶. Tatsächlich ist auch hier eine gut regelbare Herabsetzung der Grundviskosität der Polymerisate erreichbar (Tabelle 4).

Tabelle 4. Polymerisation von Acrylsäuremethylester bei 20° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Mol Tetrabromkohlenstoff/Mol Acrylsäuremethylester	Polymerisations-		$[\eta]$ l/g
		dauer Stdn.	Umsatz %	
1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,5	1,71	0,17
2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	1	3,38	0,16
3	$2 \cdot 10^{-3}$	2	7,99	0,065
4	$8 \cdot 10^{-3}$	3,5	15,0	0,028

Es ist, entsprechend der Übertragungsfunktion des Tetrabromkohlenstoffes, auch nur ein sehr geringer Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit vorhanden. Infolge der geringen Kettenlänge der Polymerisate und der daraus folgenden verhältnismäßig geringen Viskositätszunahme nimmt auch bei großen Umsätzen die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht merklich zu.

Bei höheren Polymerisationstemperaturen ist die Wirkung des Tetrabromkohlenstoffes völlig analog.

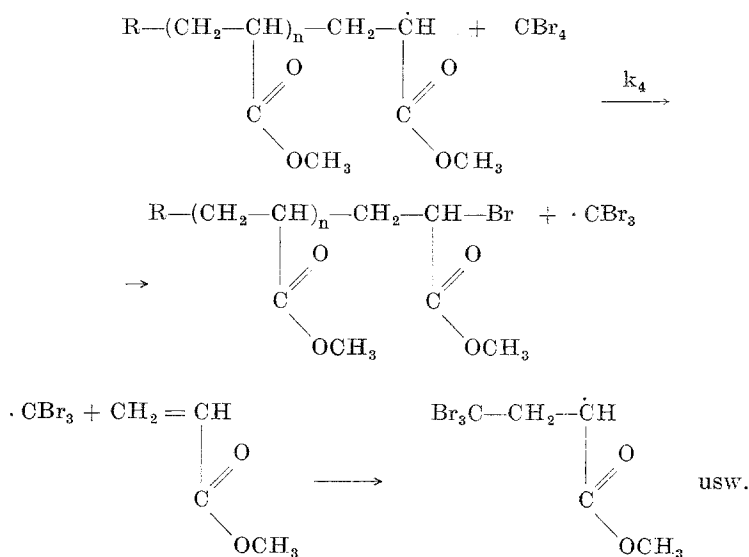
Tabelle 5. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $0,5 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Polymerisations-			$[\eta]$ l/g
	Temperatur °C	Dauer Stdn.	Umsatz %	
5	30	0,75	6,4	0,14
6	50	0,167	0,12	0,12

⁶ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. 82, 245 (1951).

Es sei betont, daß z. B. bei 50° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff schon nach kurzer Reaktionsdauer eine sehr starke Geschwindigkeitszunahme auftritt; obwohl die Anfangsgeschwindigkeit wenig beeinflußt wird, wird also indirekt, durch die weitgehende Unterdrückung des sonst vorhandenen Viskositäts-effektes, eine Regulierung der Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht.

Die Reaktionsfolge, die durch Tetrabromkohlenstoff in die Polymerisation eingeführt wird, ist im wesentlichen



Dementsprechend enthalten die Polymerisate chemisch gebundenes Brom. Der Bromgehalt der beiden kurzkettigen Polymerisate aus Tabelle 4 beträgt

für Nr. 3	0,34%, 0,36%.
„ „ 4	1,03%, 0,87%.

Die Annahme, daß keine Nebenreaktionen auftreten — was bei der niedrigen Polymerisationstemperatur plausibel ist — und daß daher rund 4 Atome Brom in einer Molekel enthalten sind, ergibt als mittleren Polymerisationsgrad für Nr. 3 etwa 800, für Nr. 4 etwa 300. Aus diesen Zahlen erhält man mit $\frac{1}{P} = \frac{k_4 c_{TBK}}{k_2 c_M}$ (k_2 : Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, c_{TBK} : Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs, c_M : Konzentration des Monomeren) für die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs $C_{TBK} \equiv \frac{k_4}{k_2}$ im Mittel etwa $C_{TBK} = 0,5$. Aus

den Tabellen 4 und 5 sieht man, daß $C_{T_{BK}}$ mit steigender Temperatur zunimmt; die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion ist größer als die der Wachstumsreaktion.

4. Polymerisationsverzögerung durch Benzochinon.

Es wurden verschiedene Chinone untersucht, da sich schon bei den Untersuchungen an Styrol ergeben hatte, daß hier eine planmäßige Abstufung der Wirksamkeit möglich ist; diese geht im allgemeinen dem Redoxpotential der Chinone parallel⁷. Die typischen Eigenschaften eines Polymerisationsverzögerers zeigen Versuche am Grundkörper dieser Verbindungsklasse, dem p-Benzochinon.

Tabelle 6. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester und mit Benzochinon.

Benzochinon Mole/Mol Acrylsäuremethylester	Polymerisations-			[η] <i>U/g</i>
	temperatur °C	dauer Stdn.	umsatz %	
$0,50 \cdot 10^{-3}$	20	16	0,79	0,26
	40	3	2,76	0,24
	50	1	3,52	0,23
	60	1	15,4	0,22
$2,00 \cdot 10^{-3}$	40	12,2	2,84	0,11
	50	4	3,59	0,095
	60	3,05	10,5	0,089

Wie man aus Tabelle 6 sehen kann, ist die Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit guter Näherung der Benzochinonkonzentration proportional.

Ein Vergleich der [η]-Werte von Tabellen 4, 5 und 6 zeigt, daß Benzochinon etwas langsamer mit der wachsenden Acrylsäuremethylester-Kette reagiert als Tetrabromkohlenstoff, und zwar etwa 2- bis 3mal so langsam.

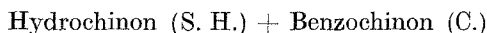
5. Redoxpotentiale.

Wie schon oben erwähnt, wird man im allgemeinen erwarten können, daß Chinone mit höherem Redoxpotential wirksamere, solche mit kleinerem Potential weniger wirksame Verzögerer sind als Benzochinon. Allerdings bereitet eine streng quantitative Klassifizierung nach dem Potential Schwierigkeiten, da bei einigen Chinonen ein sehr ausgeprägter Einfluß des Lösungsmittels auf das Potential vorhanden ist. Wir geben

⁷ J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, Z. physik. Chem., Abt. A 190, 361 (1942).

in Tabelle 7 eine Übersicht über die in der Literatur vorhandenen Potentiale (in mV) der von uns verwendeten Substanzen, bezogen auf das Potential des Benzochinons im gleichen Lösungsmittel als Nullpotential.

Die angegebenen Zahlen sind für Potentiale in homogener Phase (Spalten 3, 4, 5, 6 und 8) ein Maß für die Lage des Gleichgewichtes: Substituiertes Chinon (S. C.) + Benzohydrochinon (H) \rightleftharpoons Substituiertes



in dem betreffenden Lösungsmittel. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K

$$K = \frac{c_C \cdot c_{S.H.}}{c_{S.C.} \cdot c_H}$$

ist gegeben durch

$$\log K = mV \cdot 3,38 \cdot 10^{-2} \quad (\text{bei } 25^\circ \text{C}),$$

wo mV die Potentiale von Tabelle 7 mit dem dort angegebenen Vorzeichen sind.

Unter „fest“ sind zum Vergleiche die von *Conant* und *Fieser*⁸ aus Messungen an gesättigten Lösungen bestimmten Potentiale für festes Chinon und Hydrochinon angegeben; unter „gasförmig“ die daraus von *Conant*¹¹ mittels der Sublimationsdrucke für die Gasphase berechneten Potentiale.

Natürlich wäre für unseren Zweck die Lage dieser Gleichgewichte in Acrylsäuremethylester als Lösungsmittel maßgebend. Indem wir uns auf ein mittleres Potential aus den in Tabelle 7 angeführten Zahlen für die verschiedenen Lösungsmittel beziehen, erhalten alle quantitativen Schlüsse eine gewisse Unsicherheit. Die prinzipiellen Folgerungen werden aber dadurch kaum beeinflusst.

6. Verzögerung durch Chinone mit höherem Redoxpotential als Benzochinon.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse mit den Chinonen 1 bis 5 der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 8. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 50° und mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd bzw. $0,5 \cdot 10^{-3}$ Molen Verzögerer/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Chinon	Polymerisations-		$[\eta]$ l/g	a_2'
		dauer Stdn.	umsatz %		
1	2,6-Dichlorchinon	1	0,09	0,022	39
2	2,5-Dichlorchinon	1	0,47	0,035	7,6
3	Monochlorchinon	1	0,86	0,062	4,2
4	Chloranil	1	1,3	0,12	2,9
5	Bromanil	1	1,5	0,11	2,3

Tabelle 7. Redoxpotentiale von Chinonen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.		mV bei 25°						fest	gasförmig
		Wasser	Alkohol	Essigsäure	Benzol				
1	2,6-Dichlorbenzochinon	+ 23 ⁸	+ 37 ⁸	+ 33 ⁹	+ 29 ¹⁰	+ 17 ⁸	+ 66 ¹¹		
2	2,5-Dichlorbenzochinon	+ 22 ⁸	+ 26 ⁸	+ 32 ⁹	+ 35 ¹⁰	+ 8 ⁸	+ 41 ¹¹		
3	Monochlorbenzochinon	+ 14 ¹²	+ 25 ¹²	+ 16 ⁹	+ 23 ¹⁰	+ 3 ⁸	+ 87 ¹¹		
4	Chloranil (Tetrachlorbenzochinon-1,4)		+ 12 ⁸	+ 14 ⁹	+ 31 ¹⁰	+ 17 ⁸			
5	Bromanil (Tetrabrombenzochinon-1,4)				+ 35 ¹⁰				
6	Benzochinon	0	0	0		0	0		
7	Toluochinon	+ 55 ¹²	+ 55 ¹²	+ 54,5 ⁹	+ 58 ¹³	+ 58 ⁸			
8	β -Naphthochinon (Naphthochinon-1,2)	+ 151 ¹²	+ 120 ¹⁴		+ 73 ¹³				
9	p-Xylochinon	+ 109 ⁸	+ 111 ⁸	+ 114 ⁹	+ 107 ¹³	+ 99 ⁸	+ 84 ¹¹		
10	Thymoquinon	+ 111 ⁸	+ 122 ⁸	+ 114 ⁹	+ 114 ¹³	+ 102 ⁸			
11	2,6-Dimethoxybenzochinon		+ 181 ¹⁵		+ 99 ¹³				
12	α -Naphthochinon (Naphthochinon-1,4)		+ 212 ¹⁶	+ 230 ⁹					
13	2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4		+ 213 ¹⁵						
14	9,10-Phenanthrenchinon	+ 257 ¹⁷	+ 240 ¹⁷						
15	Durochinon (Tetramethylbenzochinon-1,4)		+ 245 ⁸	+ 237 ⁹		+ 201 ⁸			
16	5,6-Chrysenchinon		+ 246 ¹⁸						
17	Chloranilsäure (2,5-Dioxy-3,6-dichlorbenzochinon)	+ 279 ¹⁵		+ 246 ⁹					
18	Lawson (2-Oxy-naphthochinon-1,4)		+ 359 ¹⁵						

⁸ J. B. Conant und L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2194 (1923).

⁹ O. Dimroth, Angew. Chem. 46, 571 (1933) und unveröffentlichte Ergebnisse von O. Dimroth.

¹⁰ W. H. Hunter und D. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2869 (1932).

¹¹ J. B. Conant, J. Amer. Chem. Soc. 49, 293 (1927).

¹² J. B. Conant und L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2480 (1922).

¹³ D. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc. 56, 670 (1934).

¹⁴ L. F. Fieser und M. A. Peters, J. Amer. Chem. Soc. 53, 793 (1931).

¹⁵ J. B. Conant und L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 46, 1858 (1924).

¹⁶ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 57, 491 (1935).

¹⁷ L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 51, 310 (1929).

¹⁸ L. F. Fieser und E. M. Dietz, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1128 (1931).

Tatsächlich sind alle diese Stoffe stärker wirksame Verzögerer als Benzochinon, sowohl in bezug auf Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch der Grundviskosität der Polymerisate. Als Maß für diese Wirksamkeit sind in der letzten Spalte die aus den Polymerisationsgeschwindigkeiten berechneten Verhältnisse a_3' der Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchsreaktion mit dem jeweiligen Chinon k_3' zu der mit Benzochinon $k'_{3,B}$ angegeben¹⁹. Nach

$$v_2 = k_2 c_{RK} c_M = \frac{k_2 v_1 c_M}{k_3' c_C}$$

ist

$$a_3' = \frac{k_3'}{k'_{3,B}} = \frac{v_2 B}{v_2}$$

v_2 Polymerisationsgeschwindigkeit (identisch mit Wachstumsgeschwindigkeit);

k_2 Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion;

c_{RK} stationäre Konzentration der Radikalketten;

c_M Konzentration des Monomeren;

c_C Konzentration des Chinons;

$v_{2,B}$ Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Benzochinon unter der Voraussetzung, daß die Startgeschwindigkeit v_1 unabhängig vom zugesetzten Chinon ist. Bei den kleinen Polymerisationsumsätzen ist der Umsatz der Polymerisationsdauer proportional.

Nach allem, was man über die Reaktion zwischen Chinonen und freien Radikalen weiß^{20, 21, 22, 23}, ist es ziemlich sicher, daß die Chinonabbruchsreaktion grundsätzlich in zwei Schritten verläuft. Der erste ist die Reaktion einer wachsenden Kette mit dem Chinon unter Bildung eines Semichinonradikals; der zweite die Reaktion des Semichinonradikals mit einer weiteren wachsenden Kette. Die erste Reaktion (Geschwindigkeitskonstante k_3') ist die geschwindigkeitsbestimmende. Die oben benützte einfache Formulierung ergibt sich, wenn die thermische Abbruchsreaktion zwischen zwei wachsenden Ketten (Geschwindigkeitskonstante k_3) so langsam ist, daß man sie neben der Chinonabbruchsreaktion vernachlässigen kann.

Bei der Verzögerung der Polymerisation des Styrols mit Chloranil wurden unter geeigneten Bedingungen stark chlorhaltige Polymerisate erhalten, die sich als Styrol-Chloranil-Mischpolymerisate herausstellten²⁴.

¹⁹ Bezüglich des kinetischen Formalismus vgl. z. B. *J. W. Breitenbach*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 222 (1951).

²⁰ *A. Sippel*, Dissertation Würzburg (1931).

²¹ *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1950).

²² *A. F. Bickel* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1764.

²³ *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 304 (1951).

²⁴ *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 507 (1950).

Unter analogen Bedingungen hergestellte Acrylesterpolymerisate waren im Gegensatz dazu praktisch chlorfrei. Zwischen Acrylsäuremethylester und Chloranil tritt keine Mischpolymerisation ein.

7. Verzögerung durch Chinon mit niedrigerem Potential.

Während die Chinone mit hohem Redoxpotential sich erwartungsgemäß verhalten, treten bei den allerdings in größerer Anzahl untersuchten Chinonen mit kleinerem Redoxpotential auch beträchtliche Abweichungen auf. In Tabelle 9 stellen wir die Ergebnisse zusammen, wobei die Chinone nach abnehmender Wirksamkeit angeordnet sind.

Tabelle 9. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 50° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $0,5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.		Polymerisations-		[η] l/g	a_3'
		dauer Std.	umsatz %		
18	Lawson	4	2,36	0,038	6,1
11	2,6-Dimethoxychinon	1	0,88	0,074	4,1
8	β -Naphthochinon	3	4,37	0,12	2,5
19	Trichlormethylchinon	0,5	2,03	0,19	0,95
7	Toluchinon	0,3	1,61	0,24	0,67
10	Thymochinon	0,3	1,90	0,29	0,56
16	Chrysenchinon	0,4	2,91	0,29	0,49
17	Chloranilsäure	0,25	2,32	0,33	0,40
9	p-Xylochinon	0,5	4,66	0,44	0,36
13	2,3-Dichlornaphthochinon	0,167	3,1	0,40	0,19

Das Herausfallen des β -Naphthochinons aus der Potentialreihe als eines ortho-Chinons ist verständlich, da nach *O. Dimroth* o-Chinone allgemein eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen als p-Chinone gleichen Potentials; die große Reaktionsfähigkeit des Lawsons (2-Oxynaphthochinon-1,4) wird wohl durch die orthoständige Oxygruppe bedingt sein. Für die große Reaktionsfähigkeit des 2,6-Dimethoxybenzochinons haben wir bis jetzt keine Erklärung. Das Trichlormethylchinon, dessen Potential zwar nicht gemessen ist, aber wahrscheinlich zwischen dem des Benzochinons und Toluchinons liegen wird, ordnet sich dagegen gut in die Potentialreihe ein.

Durochinon ist so wenig wirksam, daß unter den Bedingungen von Tabelle 9 keine stationäre Polymerisation erfolgt. Mit einer höheren Chinonkonzentration ($2 \cdot 10^{-3}$ Mole/Mol Acrylsäuremethylester) werden nach 1 Std. 6,2% Polymeres mit $[\eta] = 0,28$ l/g erhalten. Mit dem entsprechenden Geschwindigkeitswert für die Benzochinonverzögerung aus Tabelle 6 ergibt sich $a_3' = 0,145$. Noch weniger wirksam sind

α -Naphthochinon und Phenanthrenchinon. Um quantitative Angaben machen zu können, wurden mit diesen beiden Stoffen und dem wenigst wirksamen der Tabelle 7, dem 2,3-Dichlornaphthochinon, Versuche mit $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester bei 30° durchgeführt.

Tabelle 10. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 30° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester.

Chinon	Polymerisations-		[η] l/g	α_3'
	dauer Stdn.	umsatz %		
2,3-Dichlornaphthochinon-1,4	19,5	3,98	0,20	0,19
Naphthochinon-1,4	1	0,302	0,19	0,13
Phenanthrenchinon	1,25	2,06	0,33	0,023

Die α_3' -Werte aus Tabelle 10 machen keinen Anspruch auf besondere Exaktheit, da bei diesen schwachen Verzögerern die Geschwindigkeit der thermischen Abbruchsreaktion nicht mehr vernachlässigt werden dürfte. Man sieht jedenfalls, daß man mit den hier untersuchten Chinonen die Polymerisationsgeschwindigkeit des Acrylsäuremethylesters innerhalb sehr weiter Grenzen variieren kann.

8. α -Azoisobuttersäurenitril als Radikalquelle.

Natürlich ist die Chinonverzögerung nicht auf Anregung mit Benzoylperoxyd beschränkt. Tabelle 11 enthält die Ergebnisse einiger Versuche, die mit α -Azoisobuttersäurenitril als Anreger und Toluchinon als Verzögerer durchgeführt wurden.

Tabelle 11. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei Gegenwart von α -Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Toluchinon.

AIBN Mole/Mol Acrylsäure Methylester	Toluchinon Mole/Mol Acrylsäure Methylester	Polymerisations-			[η] l/g
		Temp. ° C	Dauer Stdn.	Umsatz %	
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	50	0,25	2,23	0,25
		30	2,5	1,14	0,26
$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	50	1	2,3	0,23
		30	13	1,13	0,21
$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	50	3	1,71	0,083
		30	48	0,96	0,076

Man erkennt, daß auch hier die Polymerisationsgeschwindigkeit der Chinonkonzentration umgekehrt proportional geht. Andererseits sieht man auch, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit der Anregerkonzentration

tration proportional ist; eine solche Abhängigkeit ist zu erwarten, sobald an die Stelle der thermischen Abbruchsreaktion (2. Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten) die Chinonabbruchsreaktion (1. Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten) tritt.

9. Verzögererwirkung und Redoxpotential.

Um den Zusammenhang zwischen den Größen a_3' und den Redoxpotentialen quantitativ zu übersehen, betrachten wir im Anschluß an *O. Dimroth* die Abhängigkeit von $\log a_3'$ vom Redoxpotential, was gleichbedeutend mit der Abhängigkeit der freien Standard-Aktivierungsenthalpie der Chinonabbruchsreaktion (bezogen auf die der Benzochinonabbruchsreaktion) von der freien Standard-Reaktionsenthalpie der Chinon-Benzohydrochinon-Reaktion ist (Abb. 1).

Eine streng lineare Abhängigkeit ist bei den Methylsubstitutionsprodukten des p-Benzochinons vorhanden; das stimmt sehr gut mit den bei der Verzögerung der thermischen Styrolpolymerisation angetroffenen Verhältnissen überein. Thymochinon, α -Naphthochinon und 2,3-Dichlornaphthochinon passen sich einigermaßen dieser Abhängigkeit an. Bei den halogen-substituierten Chinonen ist eine viel stärkere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Potential vorhanden. Besonders das 2,6-Dichlorchinon liegt in seiner Wirksamkeit extrem hoch. Andeutungen für seine Sonderstellung finden sich auch schon bei den von *Dimroth* untersuchten Chinonreaktionen.

Zu den schon oben erwähnten Abweichungen in Richtung auf zu hohe Reaktionsfähigkeit kommen noch Chrysenchinon und Chloranilsäure, während Phenanthrenchinon in seiner Wirksamkeit unerwartet tief liegt, und zwar als einziges der untersuchten Chinone wesentlich tiefer, als seinem Potential entspricht.

Im Grunde sind solche Abweichungen durchaus nicht verwunderlich. Erstens ist das Redoxpotential, wie schon erwähnt, ein Maß für die Triebkraft des Überganges von der Chinon- in die Hydrochinonstufe, während die Reaktion, deren Geschwindigkeit für die Verzögerungswirkung maßgebend ist, den Übergang des Chinons in ein Semichinonradikal beinhaltet. Nur wenn ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Chinon-

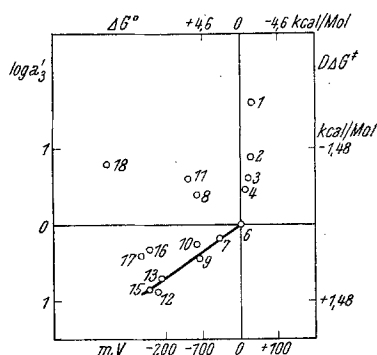


Abb. 1. Abhängigkeit von $\log a_3'$ (Differenz der freien Standard-Aktivierungsenthalpien DAG) vom Redoxpotential (freie Standard-Reaktionsenthalpien). Die Zahlen sind die Nummern der Chinone aus Tabelle 7.

Semichinonradikal-Gleichgewicht und dem Chinon-Hydrochinon-Gleichgewicht besteht, ist auch eine entsprechende Geschwindigkeits-Potential-Abhängigkeit möglich. Offenbar ist diese Voraussetzung bei den methylsubstituierten Benzochinonen besonders gut erfüllt. Dieser Gesichtspunkt ist wahrscheinlich auch für die von *Dimroth* untersuchten Dehydrierungsreaktionen der Chinone zu beachten. Zweitens ist die Tendenz zum Übergang von der chinoiden in die benzoide Struktur nicht allein maßgebend für die Geschwindigkeit, mit der das Chinon in der Abbruchreaktion reagiert. Es kommt sicher noch der Einfluß der Elektronendichte an der C=O-Gruppe des Chinons und am radikalischen C-Atom der wachsenden Kette, also die Polaritätsunterschiede an den beiden reagierenden Gruppen, dazu. Nur für Chinone, bei denen auch dieser Einfluß einer gleichartigen Gesetzmäßigkeit unterliegt, wird man im ganzen eine Abhängigkeit, wie sie bei den methylsubstituierten Benzochinonen beobachtet wurde, als streng erfüllt erwarten dürfen.

10. Temperaturabhängigkeit.

In Zusammenhang mit den *Dimrothschen* Gedankengängen bezüglich der Gleichgewichts-Geschwindigkeitszusammenhänge ist die Temperaturabhängigkeit der Größe a_3' interessant. *Dimroth* hat nämlich die Vermutung ausgesprochen, daß die Änderung der freien Standard-Reaktionsenthalpie im wesentlichen nur zu einer Änderung der Aktivierungsenergie der Reaktion führt, während die Aktivierungsentropie (*Dimroth* diskutiert die ihr entsprechende „Aktionskonstante“) ungeändert bleiben sollte. Wir haben in dieser Richtung einige orientierende Versuche ausgeführt.

Tabelle 12. Temperaturabhängigkeit von a_3' .

	a_3'		DE_A kcal	ΔG° kcal
	30° C	50° C		
2,6-Dichlorbenzochinon	58	39	— 4,0	— 1,4
Chloranil	2,6	2,7	+ 0,3	— 0,5
p-Xylochinon	0,34	0,38	+ 1,2	+ 5
2,3-Dichlornaphthochinon	0,196	0,189	— 0,3	+ 10

In den Angaben von Tabelle 12 summieren sich alle Ungenauigkeiten; sie sind daher mit Vorsicht zu diskutieren. Sie lassen aber doch einige bemerkenswerte Umstände erkennen. Unter DE_A sind die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien der Abbruchreaktion mit dem jeweiligen Chinon und Benzochinon angegeben, unter ΔG° die aus den Redoxpotentialen berechneten freien Standard-Reaktionsenthalpien des entsprechenden Chinon-Benzohydrochinon-Gleichgewichtes. Das 2,6-Dichlorchinon, als weitaus wirksamstes Chinon, hat tatsächlich eine

bedeutend niedrigere Aktivierungsenergie als Benzochinon. Es stimmt die Änderung der Aktivierungsenergie, wenigstens dem Vorzeichen nach, mit der Änderung der Gleichgewichtsgröße überein; das gleiche gilt für das p-Xylochinon. Die Temperaturabhängigkeit der Redoxpotentiale ist so gering^{12, 25}, daß das auch einen entsprechenden Zusammenhang mit dem Wärmebedarf der Chinon-Benzohydrochinon-Reaktion bedeutet. Für Chloranil und 2,3-Dichlornaphthochinon liegen die beobachteten Unterschiede in den Aktivierungsenergien zum Benzochinon wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen. Das würde beim Chloranil auch mit der allerdings recht unsicher bekannten Potentiallage übereinstimmen, während aber das Dichlornaphthochinon energetisch völlig herausfällt. Man sieht daraus, daß in allen Fällen eine sorgfältige kinetische Analyse notwendig ist, bevor man Gleichgewichts-Geschwindigkeitszusammenhänge in rationeller Weise diskutieren kann.

11. Polymerisationsgeschwindigkeit — mittlerer Polymerisationsgrad.

Schließlich seien noch die bei der Polymerisationsverzögerung auftretenden mittleren Polymerisationsgrade auch in quantitativer Hinsicht diskutiert. Falls es sich bei allen Chinonen, wie angenommen, um eine reine Verzögerwirkung handelt, sollte sich bei gleicher Anregungsgeschwindigkeit ein gleichmäßiger Zusammenhang zwischen mittlerem Polymerisationsgrad und Polymerisationsgeschwindigkeit ergeben. Abweichungen davon können durch zwei Ursachen bedingt sein. Erstens kann ein Verzögerer bevorzugt mit den primären Radikalen der Startsubstanz reagieren, dann würde eine schwächere Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades gegenüber der Geschwindigkeit erfolgen. Zweitens können die Verzögererradikale noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit mit dem Monomeren besitzen, es kommt zu einer teilweisen Kettenübertragung durch den Verzögerer und der mittlere Polymerisationsgrad wird stärker herabgesetzt als die Geschwindigkeit.

Wir haben an den Polymerisaten nur Viskositätsmessungen ausgeführt; es ist aber wahrscheinlich, daß eine Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung von der Form

$$M = K [\eta]^{\alpha}$$

bestehen wird, so daß sich bei einfacher Verzögererwirkung eine lineare Abhängigkeit des $\log [\eta]$ von $\log v_2$ ergeben müßte (bei konstanter Anregungsgeschwindigkeit). Abb. 2 gibt ein solches logarithmisches Diagramm für die Versuche bei 50° mit Anregung durch $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester.

²⁵ H. Kessler, Dissertation Würzburg (1935).

In großen Zügen ist die erwartete Abhängigkeit vorhanden. Die Neigung der eingezeichneten Geraden entspricht einem Wert von $\alpha = 1,4$ in der obigen Beziehung²⁶. Um die vorhandenen Abweichungen

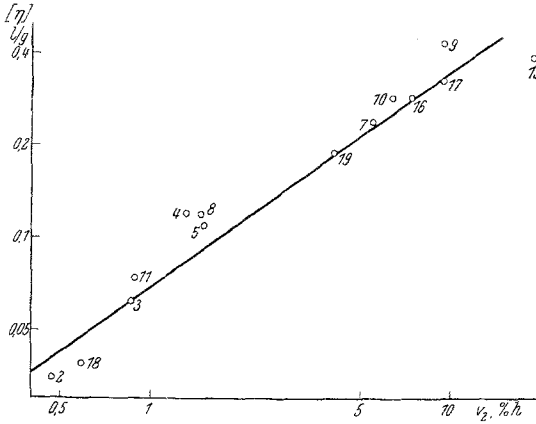


Abb. 2. Abhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate $[\eta]$ von der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 für verschiedene Chinone bei gleicher Peroxydkonzentration. Die Zahlen sind die Nummern der Chinone aus Tabelle 7.

im einzelnen diskutieren zu können, müssen allerdings noch Molegewichtsbestimmungen ausgeführt werden.

²⁶ Vgl. *J. Nath sen., S. R. Chatterjee und S. R. Palit, J. Sci. Ind. Res., Sect. B 11, 90 (1952).*