

# Zur Kinetik der spontanen und der gestarteten radikalischen Polymerisation von o-Chlorstyrol

Von

O. F. Olaj

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juni 1966)

Die Kinetik der Polymerisation von o-Chlorstyrol bei 30° C zeigt sowohl hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch der Polymerisationsgrade Abweichungen von dem Verhalten, das für Additivität der Startgeschwindigkeiten zu erwarten wäre, wie sie einerseits durch spontane thermische Radikalbildung im Monomeren, andererseits durch Starterzerfall hervorgerufen werden. Dabei nimmt mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit der Beitrag des spontanen Starts ab und die Polymerisationsgrade durchlaufen ein Maximum.

Diese Effekte können durch ein Eingreifen der Radikalketten in den Prozeß der spontanen Radikalbildung erklärt werden, das in Form einer Übertragungsreaktion mit dem nach Mayo auch für den thermischen Start verantwortlichen *Diels—Alder*-Zwischenprodukt aus zwei Monomermolekülen erfolgt.

The kinetics of o-chlorostyrene polymerization shows deviations from the behavior expected for additivity of the spontaneous initiation reaction taking place in the monomer and the radical formation produced by the decay of the initiator, regarding the reaction rates as well as the degrees of polymerization: If the rate of polymerization is increased the contribution from the spontaneous initiation decreases and degrees of polymerization pass through a maximum value.

These kinetic features can be explained by an interference of the radical chains with the spontaneous initiation reaction. This interference is due to a chain transfer reaction to the adduct which is formed by *Diels—Alder* reaction between two monomer molecules and which (according to Mayo) is also responsible for the spontaneous initiation of polymerization.

## Einleitung

Die Anwendung des Stationaritätsprinzips auf radikalische Polymerisationsreaktionen liefert zwei fundamentale Zusammenhänge zwischen den beiden meßbaren Polymerisationsparametern, Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_2$  und mittlerem Polymerisationsgrad  $\bar{P}$ , und der Startgeschwindigkeit  $v_1$ :

1. Die Proportionalität zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_2$  (die ein Maß für die quasistationäre Radikalkonzentration darstellt) und der Wurzel der Startgeschwindigkeit  $v_1$

$$v_2 = (k_2 c_M / \sqrt{k_3}) \sqrt{v_1} \quad (1)$$

$k_2$  = Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion

$k_3$  = Geschwindigkeitskonstante für den bimolekularen  
Abbruch zwischen wachsenden Ketten

$c_M$  = Konzentration des Monomeren

2. Die lineare Abhängigkeit des Reziprokwertes der mittleren effektiven Kettenlänge  $\nu'$  einer unabhängig gewachsenen Kette ( $\nu'$  ist durch einen vom Stabilisierungsmechanismus der Polymerketten abhängigen Proportionalitätsfaktor mit dem Zahlenmittelwert  $\bar{P}_N$  oder Gewichtsmittelwert  $\bar{P}_W$  des Polymerisationsgrades verknüpft\*) von der Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_2$

$$1/\nu' = C_M + (k_3/k_2^2 c_M^2) v_2 \quad (2)$$

---

$C_M$  = Monomerübertragungskonstante

Handelt es sich nun um ein Monomeres, das auch ohne Starterzusatz von sich aus Radikale zu bilden vermag, das sich also spontan („rein thermisch“) polymerisiert, so wäre, statistisch gleichförmige räumliche Verteilung der Radikalketten in allen Fällen vorausgesetzt, eine Additivität der „rein thermischen“ ( $v_{1,th}$ ) und der durch Starterzusatz hervorgerufenen ( $v_{1,s}$ ) Startgeschwindigkeiten zu erwarten. Dies sollte sich in einer Beziehung der Form

$$v_2^2 = k \cdot (v_{1,th} + v_{1,s}) \quad (3)$$

bzw., da  $v_{1,s}$  der Starterkonzentration  $c_s$  und das Quadrat der thermischen Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{2,th}^2$  der thermischen Startgeschwindigkeit  $v_{1,th}$  proportional ist,

---

\* Z. B. ist für alleinige Kettenstabilisierung durch Übertragungsreaktionen oder Kettenabbruch durch Disproportionierung  $\bar{P}_N = \nu'$  und  $\bar{P}_W = 2 \nu'$ ; werden jedoch die wachsenden Ketten ausschließlich durch Kombinationsabbruch stabilisiert, so ist  $\bar{P}_N = 2 \nu'$  und  $\bar{P}_W = 3 \nu'$ .

$$v_2^2, \text{gesamt} = v_2^2, \text{th} + K \cdot c_S \quad (3a)$$

für die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit  $v_2, \text{gesamt}$  äußern, wenn gleichzeitig eine spontane und eine durch Starterzusatz bewirkte Polymerisationsanregung vorliegt. Hierbei sollte der Ordinatenabschnitt in einem  $v_2^2, \text{gesamt} - c_S$ -Diagramm der thermischen Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechen.

Die Abhängigkeit der Polymerisationsgrade von der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 2) sollte bei gleichzeitigem Vorliegen eines „rein thermischen“ Starts überhaupt keine Änderung in ihrer Form erfahren; natürlich könnte die Funktion nur im Bereich  $v_2 \geq v_2, \text{th}$  realisiert werden.

Bei der Ableitung der obigen Gleichungen wurde der Abbruch wachsender Ketten durch Primärradikale vernachlässigt. Der hierdurch bedingte Fehler spielt jedoch bei nicht allzu hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten nur eine unbedeutende Rolle.

Tabelle 1. Spontane und mit Azobisisobutyronitril gestartete Polymerisation von o-Chlorstyrol bei 30°C: Polymerisationsgeschwindigkeiten

$c_S \cdot 10^2$ (Mol/l)	Polymerisations- dauer (Std.)	Umsatz, %	$v_2 \cdot 10^5$ (Mol/l · sec)	$v_2^2 \cdot 10^{10}$
—	79	6,56	0,182	0,033
—	96	7,85	0,179	0,032
0,311	4	0,937	0,512	0,262
0,316	8	1,84	0,503	0,253
0,654	11	4,12	0,820	0,672
0,764	11	4,33	0,861	0,741
2,130	6	4,05	1,478	2,184
2,194	6	3,99	1,455	2,117
2,38	7,5	5,26	1,536	2,359
3,165	5	4,02	1,761	3,101
3,82	5	4,42	1,934	3,740
4,74	4,5	4,45	2,163	4,679

Um nun zu überprüfen, inwieweit die Gl. (2) und (3a) tatsächlich zur Beschreibung der Polymerisationskinetik eines sich spontan polymerisierenden Monomeren geeignet sind, wurden Untersuchungen an o-Chlorstyrol durchgeführt. Die bei diesem Monomeren auftretenden Geschwindigkeiten der spontanen Polymerisation liegen vergleichsweise um einen Faktor 15 höher als bei Styrol, etwa um den gleichen Faktor ist auch die Geschwindigkeit des spontanen Starts größer als bei Styrol, so daß hier besonders günstige Voraussetzungen gegeben sind.

## Ergebnisse

## 1. Geschwindigkeitsmessungen

Tab. 1 gibt die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen wieder. Die Abhängigkeit des Quadrats der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit von der Starterkonzentration  $c_S$  (als Starter wurde Azobisisobutyro-

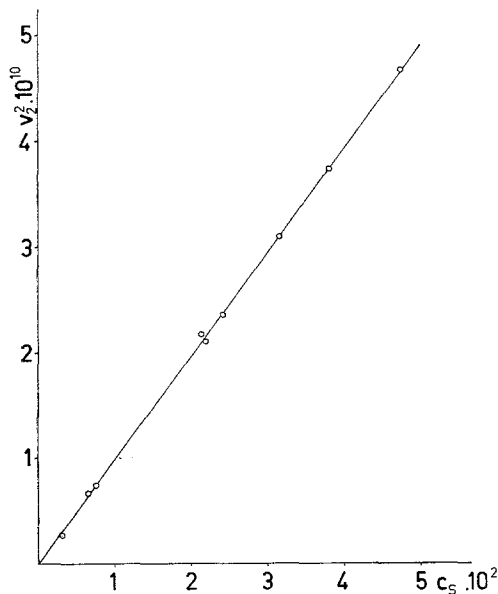


Abb. 1.

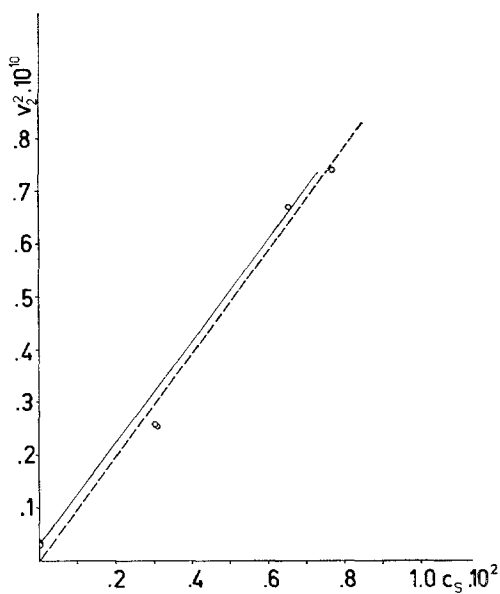


Abb. 2.

Abb. 1. Quadrat der (Gesamt-)Polymerisationsgeschwindigkeit von *o*-Chlorstyrol bei 30° C in Abhängigkeit von der Starterkonzentration (Azobisisobutyronitril). Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (4).

Abb. 2. Quadrat der (Gesamt-)Polymerisationsgeschwindigkeit von *o*-Chlorstyrol bei 30° C als Funktion der Starterkonzentration im Bereich niedriger Konzentrationen an Azobisisobutyronitril. Die strichliert eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (4). Die ausgezogene Kurve wurde nach Gl. (8) für ein Verhältnis  $a/b = 3 v_{2,th}$  berechnet (s. Abb. 3 und S. 1445).  $a$  und  $b$  wurden darüber hinaus so gewählt, daß für  $c_S = 0$  die Funktion den Wert  $v_{2,th}^2$  besitzt.

nitril verwendet) bei 30° C ist in Abb. 1 dargestellt; die Lage der Punkte läßt sich im Bereich mittlerer und hoher Starterkonzentrationen durch die Gleichung

$$v_2^2, \text{ gesamt} = 0,988 \cdot 10^{-8} c_S \quad (4)$$

$$v_2 \text{ in Mol/Liter} \cdot \text{sec}, c_S \text{ in Mol/Liter}$$

wiedergeben. Abb. 2 zeigt in vergrößertem Maßstab den Bereich kleiner Starterkonzentrationen; hierin ist auch der Punkt enthalten, der der rein thermischen Polymerisation ( $c_S = 0$ ) entspricht. Es ist keinerlei Tendenz zu einem linearen Einlauf in den der thermischen Polymerisation entsprechenden Ordinatenwert, ersichtlich, im Gegenteil, die

zu niedrigen Starterkonzentrationen gehörigen  $v_2^2$ -Werte liegen eher etwas unterhalb der durch Gl. (4) gegebenen Geraden (gestrichelte, durch den Koordinatenursprung gehende Gerade in Abb. 2). Aus dieser Tatsache läßt sich zumindest qualitativ ableiten, daß eine gewisse Tendenz zur Unterdrückung des Beitrags der thermischen Startreaktion zum gesamten Start vorliegt, wenn die Radikalkonzentration durch Starterzusatz erhöht wird.

## 2. Polymerisationsgrade

Die an den Polymerproben direkt durch Streulichtmessung bestimmten Gewichtsmittelwerte des Polymerisationsgrades sowie die *Staudinger-Indices* der Polymeren (bei 25° C in Toluol bzw. Chlorbenzol gemessen) sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Spontane und mit Azobisisobutyronitril gestartete Polymerisation von o-Chlorstyrol bei 30° C:  
*Staudinger-Indices* und Polymerisationsgrade

$v_2 \cdot 10^6$ (Mol/l, sec)	$[\eta]_{\text{OCl}}$ (ml/g)	$[\eta]_{\text{OCH}_3}$ (ml/g)	$\bar{P}_w \cdot 10^2$	$A_w$	$\frac{(1/v') \cdot 10^6}{(A_w/P_w)} \cdot 10^4$
0,153	156,0	142,9	10,3	2,07	2,01
0,179	156,0	142,5	10,3	2,07	2,01
0,820	168,0	164,6	11,1	2,33	2,10
0,861	167,0	162,1	11,45	2,35	2,05
1,478	165,5	157,3	12,0	2,57	2,14
1,455	162,9	159,0	11,4	2,54	2,23
1,761	157,2	147,1	11,2	2,62	2,34
2,163	140,7	133,0	9,6	2,65	2,76
2,745	122,6	117,8	7,55	2,64	3,52
2,975	121,0	116,3	7,2	2,67	3,70

$$A_w = 1 + \sqrt{1 + 3 P_w / \bar{P}_{w,0}}; \quad P_{w,0} = 3 k_2^2 c_M^2 (\delta + 1) / k_3 v_2$$

$$\delta = k_3, \text{ Disproportionierung} / k_3, \text{ Kombination.}$$

Zur Berechnung von  $1/v'$  wurden für  $k_3/k_2^2$  und  $\delta$  Zahlenwerte von 640 (Mol. sec/l) bzw. 0,25 verwendet (s. a. S. 5).

Während bei den Polymerisationsgeschwindigkeiten immerhin noch eine monotone Zunahme mit steigender Starterkonzentration vorliegt, stehen die Ergebnisse der Viskositäts- bzw. Molekulargewichtsbestimmungen in klarem Widerspruch zu den Voraussagen der Gl. (2). Sowohl die *Staudinger-Indices* als auch die Lichtstreuungsmolekulargewichte zeigen keineswegs den geforderten monotonen Abfall mit steigender Starterkonzentration bzw. steigender Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern gehen etwa beim Vierfachen der thermischen Polymerisationsgeschwindigkeit durch ein deutliches Maximum, bei dem die Polymerisationsgrade ca. 15% über dem des thermischen Polymerisats liegen. Über diesen

Effekt wurde bereits an anderer Stelle berichtet<sup>1</sup>. Erst im Bereich höherer Starterkonzentrationen zeigen die Polymerisationsgrade qualitativ wieder das nach Gl. (2) zu erwartende Verhalten.

Für einen exakten Vergleich der experimentell erhaltenen Ergebnisse mit den Forderungen der Gl. (2) müssen jedoch die Gewichtsmittelwerte der Polymerisationsgrade ( $\bar{P}_w$ ) in die mittleren effektiven Kettenlängen  $\nu'$  umgerechnet werden. Dieses Verfahren berücksichtigt allfällige Unterschiede in den Kettenlängenverteilungen der bei verschiedenen Starterkonzentrationen entstandenen Polymeren<sup>2</sup>. Derartige Unterschiede können besonders dann auftreten, wenn der bimolekulare Abbruch zwischen den wachsenden Radikalketten vorwiegend in deren Rekombination besteht.

Die Durchführung dieser Umrechnung erfordert allerdings die Kenntnis zweier kinetischer Größen:

1. des Konstantenverhältnisses  $k_3/k_2^2$

2. des Anteils der Disproportionierung am gesamten bimolekularen Abbruch zwischen wachsenden Radikalketten.

Das Konstantenverhältnis  $k_3/k_2^2$  wurde durch Vergleich der durch gleiche Konzentrationen an Azobisisobutyronitril in o-Chlorstyrol und in Styrol<sup>3</sup> hervorgerufenen Polymerisationsgeschwindigkeiten und aus dem für Styrol bekannten  $k_3/k_2^2$ -Wert ( $\sim 8 \cdot 10^3$ )<sup>4</sup> unter der Annahme gleicher Zerfallsgeschwindigkeiten und Radikalausbeuten zu 640 (Mol · sec/Liter) abgeschätzt. Für das Verhältnis von Disproportionierungs- zu Kombinationsabbruch wurde analog zu der bei der Polymerisation von Styrol angetroffenen Situation ein Wert von 0,25 angenommen<sup>5</sup>. Die Wahl der Konstanten ist jedoch innerhalb weiter Grenzen nur von sekundärer Bedeutung für die Beschreibung der funktionellen Abhängigkeiten; auch für reinen Kombinationsabbruch ergibt sich ein vollkommen analoges Bild.

Abb. 3 zeigt die reziproken effektiven mittleren Kettenlängen als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit. Dabei ergibt sich, daß in dieser Darstellung das Minimum, wie es in einer  $1/\bar{P}_w - v_2$ -Kurve auf Grund der Meßdaten auftreten muß, zwar weitgehend eliminiert ist, daß jedoch mit fallender Polymerisationsgeschwindigkeit eine deutlich zunehmende systematische Abweichung von der durch Gl. (2) geforderten linearen Beziehung (ausgezogene Gerade in Abb. 3) auftritt.

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und O. F. Olaj, Makromol. Chem. **96**, 83 (1966).

<sup>2</sup> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. **2**, 512 ff. (1961).

<sup>3</sup> O. F. Olaj, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 238 (1965).

<sup>4</sup> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromol. Chem. **68**, 120 (1963).

<sup>5</sup> O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und B. Wolf, Mh. Chem. **95**, 1646 (1964).

## Diskussion

Eine Erklärungsmöglichkeit für das den Gl. (3a) bzw. (2) widersprechende Verhalten von Polymerisationsgeschwindigkeiten und Polymerisationsgraden besteht darin, daß die bisher als selbstverständlich betrachtete Unabhängigkeit der spontanen thermischen Startreaktion vom übrigen Reaktionsgeschehen, insbesondere jedoch von der Gesamtradikalkonzentration, nicht gegeben ist. Ein Modell für eine solche Abhängigkeit läßt sich jedoch unschwer auf der Grundlage der Vorstellungen von Mayo<sup>6</sup> über den Start der spontanen Polymerisation von Styrol entwickeln (ähnliches gilt sicher im Prinzip auch für o-Chlorstyrol):

1. Zwei Styrolmolekeln liefern in einer (reversiblen) Reaktion (Hinreaktion I, Rückreaktion II) das *Diels—Alder*-Addukt (1-Phenyl-1,2,3,8a-tetrahydronaphthalin;

2. das *Diels—Alder*-Addukt wird durch ein weiteres Monomermolekül

„dehydriert“, d. h. sein angularer Wasserstoff in 8a-Stellung unterliegt einer Abstraktion durch ein Styrolmolekül. Dabei entstehen zwei Monoradikale, die für den Start der Polymerisation verantwortlich sind (Reaktion III).

Dieses Reaktionsschema bedarf jedoch noch einer bedeutungsvollen Erweiterung, da nicht nur das Monomere (Reaktion III), sondern auch Radikale, insbesondere die wachsenden Polymerketten, den angularen Wasserstoff des in erster Stufe gebildeten *Diels—Alder*-Addukts abstrahieren können (Reaktion IV). Da Reaktion IV ebenfalls zum Verbrauch des Zwischenproduktes führt, kommt es infolgedessen zu einem wirksamen Eingreifen der Radikalketten in den Startprozeß. Zwar liegen die Radikalketten in wesentlich niedriger Konzentration vor als das Monomere; die bedeutend höhere Reaktionsfähigkeit der Radikalketten kann jedoch zur Folge haben, daß die Reaktion IV in eine wirksame Konkurrenz zur Reaktion III (bzw. auch Reaktion II) tritt.

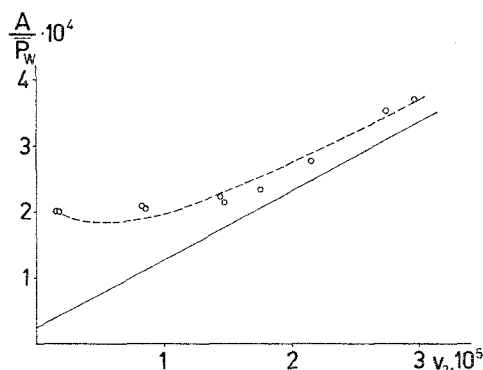


Abb. 3. Reziproke effektive Kettenlänge  $1/v' (= A_w/\bar{P}_w)$  von Poly-o-chlorstyrolen (30° C) als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die ausgezogene Gerade entspricht Gl. (2) (mit  $C_M = 0,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_3/k_2^2 = 640$  und  $c_M = 7,89$ ). Die gestrichelte Kurve stellt die nach Gl. (9) berechnete Funktion (mit  $B/C = 3v_{2,th}$ ) dar;  $B$  und  $C$  wurden außerdem so gewählt, daß die Funktion für  $v_{2,th}$  den Wert  $1/v'_{th}$  besitzt (s. S. 1445)

<sup>6</sup> F. R. Mayo, Internat. Sympos. on Macromol. Chem., Moskau 1960, Section II, 11.

Wendet man die Stationaritätsbedingung auf das wahrscheinlich recht instabile *Diels—Alder*-Addukt an, das unter Umständen auch eine spontane Isomerisierung zum stabilen 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin erleidet\*, so erhält man für dessen stationäre Konzentration  $c_D$

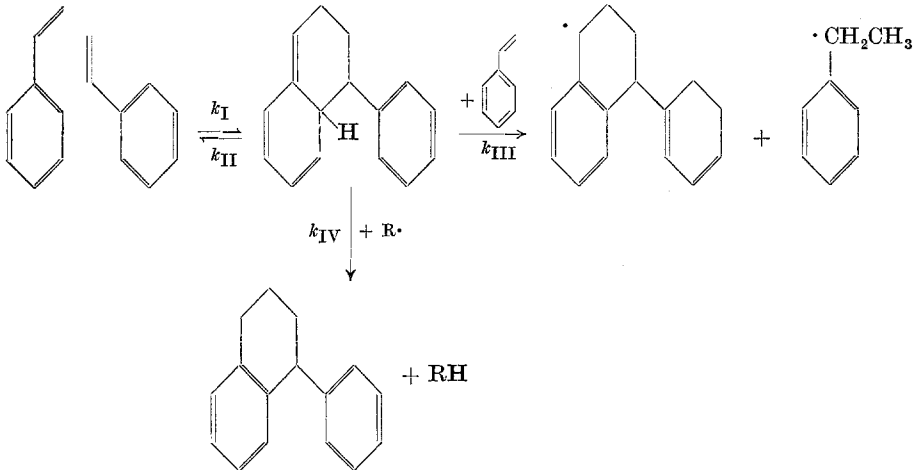
$$c_D = k_I c_M^2 / (k_{II} + k_{III} c_M + k_{IV} c_{RK}) = (a + b v_2)^{-1}. \quad (5)$$

$$a = (k_{II} + k_{III} c_M) / k_I c_M^2; \quad b = C_D / k_I c_M^3$$

$$c_{RK} (= \text{Konzentration der Radikalketten}) = v_2 / k_2 c_M$$

$$C_D (= \text{Übertragungskonstante des Addukts}) = k_{IV} / k_2$$

Gl. (5) läßt die Abnahme der Adduktkonzentration  $c_D$  mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit (steigender Radikalkettenkonzentration)



klar erkennen. Da  $v_{1,th}$  bzw.  $v_{2,th}$  proportional der Konzentration an *Diels—Alder*-Addukt sind

$$v_{1,th} = k_{III} c_M c_D = k_{III} c_M / (a + b v_2) \quad (6)$$

$$v_{2,th} = (k_2^2 / k_3) k_{III} c_M^2 c_D = (k_2^2 / k_3) k_{III} c_M^3 / (a + b v_2) \quad (7)$$

ergibt sich daraus eine Erklärung für die experimentell festgestellte Tendenz zur „Unterdrückung“ des vom thermischen Start herrührenden Beitrags zur Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit bei höheren Starterkonzentrationen bzw. Polymerisationsgeschwindigkeiten

$$v_{2,gesamt} = (k_2^2 c_M^2 / k_3) [k_{III} c_M / (a + b v_2) + K c_S], \quad (8)$$

die um so deutlicher wird, je größer  $b v_2$  im Vergleich zu  $a$  ist.

\* Diese Reaktion ist in dem obigen Schema unberücksichtigt geblieben, da sie höchstwahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung für die in dieser Arbeit beschriebenen Effekte ist (s. a. Anmerkung zu S. 9).



Der Ausdruck für den Reziprokwert der effektiven mittleren Kettenlänge (Gl. 2) ist durch das Hinzutreten der Reaktion D, die eine Übertragungsreaktion darstellt, sinngemäß um das Glied  $C_D \cdot (c_D/c_M)$  zu erweitern, so daß die vollständige Gleichung die Form

$$1/v' = C_M + A v_2 + C_D (c_D/c_M) = C_M + A v_2 + 1/(B + C v_2) \quad (9)$$

$$A = k_3/k_2^2 c_M^2; B = (k_{II} + k_{III} c_M)/C_D k_I c_M; C = 1/k_I c_M^2$$

besitzt. Da dieses neu hinzugekommene Glied die Polymerisationsgeschwindigkeit im Nenner enthält, ist es besonders bei niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeiten für die Gestalt der  $1/v'—v_2$ -Funktion von Bedeutung und vermag die in diesem Bereich beobachteten Abweichungen von Gl. (2), insbesondere das Auftreten eines Minimums, zu erklären. Dies geht auch aus einem Vergleich der experimentell erhaltenen Punkte in Abb. 3 und der nach Gl. (9) berechneten Kurve hervor. Die beste Übereinstimmung liegt dann vor, wenn das Verhältnis der Reaktion IV zu den anderen das *Diels—Alder*-Addukt verbrauchenden Reaktionen (II und III) bei der für die rein thermische Polymerisation charakteristischen Radikalkonzentration etwa 1:3 beträgt (gestrichelte Kurve in Abb. 3).

Aus Abb. 3 ist außerdem ersichtlich, daß der Ordinatenabschnitt der gemäß Gl. (2) gezeichneten Geraden, der hier etwa  $0,25 \cdot 10^{-4}$  beträgt und der der Monomerübertragungskonstante  $C_M$  entspricht\*, nur einen geringen Bruchteil der bei der spontanen Polymerisation auftretenden reziproken effektiven Kettenlänge ( $1/v'_{th}$ ) darstellt. Somit ist der Polymerisationsgrad des rein thermisch ohne Starterzusatz hergestellten Polymerisats vorwiegend durch Übertragung mit dem *Diels—Alder*-Addukt bestimmt, da auch das zweite Glied in Gl. (9) ( $A v_2$ ), das den bimolekularen Abbruch zwischen wachsenden Ketten berücksichtigt, bei der niedrigen Geschwindigkeit der rein thermischen Polymerisation ebenfalls klein gegenüber  $1/v'_{th}$  ist.

Gl. (9) gilt allerdings nur für Polymermoleküle, die während der stationären Phase der Polymerisation entstanden sind (wenn die stationäre Konzentration des *Diels—Alder*-Addukts bereits eingestellt ist). Solange dies noch nicht der Fall ist (z. B. während der „natürlichen Induktionsperiode“ der Polymerisation), können durchaus Polymermoleküle mit höheren Polymerisationsgraden gebildet werden, wie dies auch tatsächlich von verschiedener Seite während der äußersten

\* Die Monomerübertragungskonstante muß durch ein Iterationsverfahren unter Benutzung insbesondere der bei hohen Geschwindigkeiten auftretenden Polymerisationsgrade bestimmt werden<sup>1</sup>.

Anfangsphase der spontanen Polymerisation von Styrol beobachtet wurde<sup>7-9\*</sup>.

Andererseits ist auch in speziellen stationären Polymerisationssystemen eine Bildung höherer als der durch Gl. (9) vorausgesagten Polymerisationsgrade möglich. Dies wurde z. B. bei der Emulsionspolymerisation von Styrol<sup>11</sup> und o-Chlorstyrol<sup>12</sup> festgestellt, wo durch die Isolierung der wachsenden Ketten in den Latexpartikeln der bimolekulare Abbruch praktisch ohne Einfluß auf die Kettenlänge der gebildeten Polymeren ist. Die Konstante  $A$  (Gl. 9), die hier eine Funktion der Radikalbildungsgeschwindigkeit und der Teilchengröße ist, besitzt dabei formal einen wesentlich kleineren Wert als in homogenen Systemen, so daß trotz der hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten in Emulsion dem Glied  $Av_2$  nur eine sehr geringe Bedeutung zukommt und die reziproken effektiven Kettenlängen in diesen Fällen im wesentlichen durch die Beziehung

$$1/v'_{\text{Emulsion}} = C_M + (B + Cv_2)^{-1} \quad (9a)$$

gegeben ist. Wegen der in diesen Systemen auftretenden extrem hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten dürfte hier der Polymerisationsgrad zum größeren Teil tatsächlich durch die Übertragung mit dem Monomeren bestimmt sein. In Übereinstimmung mit Gl. (9a) steht auch, daß die Polymerisationsgrade von in Emulsion hergestellten Polystyrolen i. a. um so höher sind, je größer die Polymerisationsgeschwindigkeit (auf Grund der höheren Teilchenzahl) ist<sup>13</sup>.

Die Möglichkeit eines Wiedereingreifens der Radikalketten in den Startprozeß ist außerdem, wie aus Gl. (6) bzw. (7) ersichtlich, von großem Einfluß auf die scheinbare Reaktionsordnung, die die Start- bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit bei der spontanen Polymerisation in Lösung bezüglich des Monomeren besitzt. Ebenso müßte die Reaktion IV bei der

\* Zur Erklärung dieses Effekts wurde auch die parallel zur spontanen Polymerisation verlaufende Bildung eines ‚stabilen‘ Überträgers (1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin) vorgeschlagen<sup>10</sup>. Abgesehen von der relativ geringen Übertragungswirkung dieser Substanzen, die das Vorhandensein erheblicher Überträgermengen zur Erklärung der beobachteten Polymerisationsgraderniedrigungen während der Primärphase erfordert, steht dies im Widerspruch zu der nach Ablauf der Induktionsperiode herrschenden Konstanz der Polymerisationsgrade.

<sup>7</sup> C. Loucheux und H. Benoit, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **251**, 382 (1960); C. Loucheux, Dissertat., Strasbourg 1964.

<sup>8</sup> A. Lebovits und W. C. Teach, J. Polymer Sci. **47**, 527 (1961).

<sup>9</sup> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromol. Chem. **53**, 122 (1962).

<sup>10</sup> K. F. Müller, Makromol. Chem. **79**, 128 (1964).

<sup>11</sup> H. Edelhauser und J. W. Breitenbach, J. Polymer Sci. **35**, 423 (1959).

<sup>12</sup> J. W. Breitenbach, H. Edelhauser und R. Hochrainer, Mh. Chem. **97**, 217 (1966).

<sup>13</sup> H. Edelhauser, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

Auswertung kinetischer Messungen berücksichtigt werden, die zum Zwecke der Aufklärung des Mechanismus der spontanen Polymerisation von Styrol mit in den beiden o-Stellungen deuterierten Styrolen unternommen wurden (z. B.<sup>14</sup>), da in diesen Fällen nicht nur Reaktion III, sondern auch Reaktion IV einen primären Isotopeneffekt zeigen sollte. Eine ausführliche Diskussion aller Konsequenzen der Gl. (5)—(9) soll jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Der Autor gestattet sich, Herrn Prof. Dr. *J. W. Breitenbach* für das Interesse an dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen ergebenst zu danken.

Dem Theodor Körner-Stiftungsfonds sei an dieser Stelle der Dank des Autors für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit ausgesprochen.

---

<sup>14</sup> *W. A. Pryor, R. Henderson, N. Carroll* und *E. Ciuffarin*, Abstr. of Papers, 150. ACS-Meeting, Atlantic City 1965, p. 7 S.