

Über einen bimolekularen Mechanismus der Radikalbildung bei der durch Di-(3-benzolazobenzoyl-)peroxid angeregten Polymerisation von Styrol

Von

O. F. Olaj, J. W. Breitenbach* und I. Hofreiter

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1967)

Bei der Untersuchung der Kinetik der durch Di-(3-benzolazobenzoyl-)peroxid (*mABPO*) angeregten Polymerisation von Styrol zeigt sich, daß die den Anfangsgeschwindigkeiten entsprechenden scheinbaren Proportionalitätskonstanten $v_2/\sqrt{c_S}$ zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 und der Wurzel aus der Starterkonzentration c_S bei höheren Starterkonzentrationen ansteigen, und zwar um so stärker, je niedriger die Reaktionstemperatur liegt. Sowohl kinetische Berechnungen als auch Experimente, die mit einem indifferenten aliph. Azostarter (*AIBN*) unter Zusatz von Azobenzol als Verzögerer bei konstantem Verhältnis von Starter- zu Verzögererkonzentration durchgeführt wurden, haben eindeutig gezeigt, daß die Doppel-funktion des *mABPO* als Starter und Verzögerer keine Erklärung für dieses Verhalten liefern kann. Als Ursache für diesen Effekt ist vielmehr eine zwischen aromat. Azoeinheiten und Peroxid-gruppierungen (wahrscheinlich analog zur Reaktion zwischen Peroxiden und aliph. -aromat. tert. Aminen) verlaufende, zusätzlich zum Spontanzerfall des Peroxids auftretende Radikal-bildungsreaktion anzusehen. Dafür sprechen die in Gegenwart von Azobenzol erhöhte (Gesamt-)Zerfallsgeschwindigkeit von Dibenzoylperoxid und mehrere indirekte kinetische Beweise, die auf einem Vergleich der durch indifferente aliph. Azostarter einerseits und durch Dibenzoylperoxid andererseits angeregten Polymerisation in Gegenwart von Azobenzol beruhen.

* Diese Arbeit ist Herrn Kollegen *F. Wessely* zu seinem 70. Geburtstag mit vielen guten Wünschen gewidmet.

The kinetics of the polymerization of styrene initiated by di-(3-benzeneazobenzoyl) peroxide (*mABPO*) have been studied. It was found that the ratio of initial rate of polymerization to the square root of initiator concentration $v_2/\sqrt{c_S}$ increased at higher concentration of *mABPO*. This effect is more pronounced at lower temperatures of polymerization. Kinetic calculations as well as experiments performed with an indifferent aliphatic azo initiator (*AIBN*) in presence of azobenzene as a retarding agent at constant ratio of initiator to retarder concentration have definitely shown, that the double function of *mABPO* as an initiator and a retarding agent can give no explanation for this behavior. The effect is rather due to a radical yielding reaction taking place between aromatic azo and peroxide groups in addition to the spontaneous decomposition of the peroxide, possibly in analogy to the reaction between peroxides and tertiary amines. Indications for a reaction of this kind are found in the increased overall rate of decomposition of dibenzoyl peroxide in presence of azobenzene as well as in the kinetics of the polymerization of styrene in presence of azobenzene initiated by dibenzoyl peroxide on the one hand and an indifferent aliphatic azo initiator on the other.

Bereits in einer früheren Arbeit¹ haben wir den Mechanismus der Einführung von Starterbruchstücken aus Di-(3-benzol-azobenzoyl-)peroxid (*mABPO*)* in das Polymere während der Polymerisation von Styrol einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Ein Teil dieser Arbeit befaßte sich dabei mit der Kinetik der durch *mABPO* angeregten Styrolpolymerisation bzw. mit dem Verhalten von Modellschubstanzen mit aromatischen Azogruppen bei der Polymerisation von Styrol. Die bemerkenswertesten Ergebnisse dieser Untersuchung waren dabei einerseits die unerwartet hohe Starterübertragung durch *mABPO* ($C_S = 5,5$ bei 70° C), die das Zustandekommen einer im Prinzip „wahrscheinlichsten“ Kettenlängenverteilung des Polymeren mit ca. zwei Starterendgruppen pro Polymermolekül bewirkt, andererseits die ausgeprägte polymerisationsverzögernde Wirkung der Azobenzolgruppierungen (bei 70° C tritt in

* Dieser Starter war ursprünglich von *Kämmerer*²⁻⁵ zur colorimetrischen Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen worden.

¹ O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und I. Hofreiter, Makromol. Chem. **91**, 264 (1966).

² H. Kämmerer, F. Rocaboy und W. Kern, Makromol. Chem. **51**, 200 und 202 (1962).

³ H. Kämmerer, K.-G. Steinfert und W. Kern, Makromol. Chem. **70**, 173 (1964).

⁴ H. Kämmerer, W. Schmieder und K.-G. Steinfert, Makromol. Chem. **72**, 86 (1964).

⁵ H. Kämmerer und K.-G. Steinfert, Makromol. Chem. **84**, 167 (1965).

⁶ H. Kämmerer, K.-G. Steinfert und F. Rocaboy, Makromol. Chem. **63**, 214 (1963).

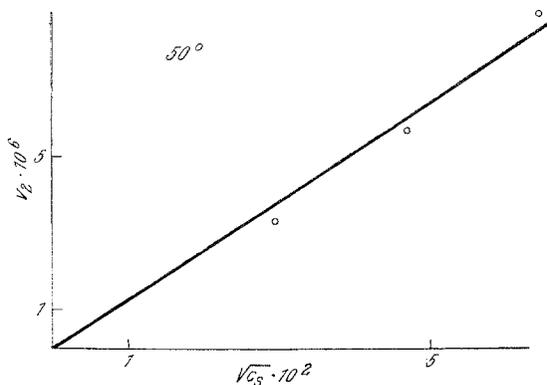


Abb. 1.

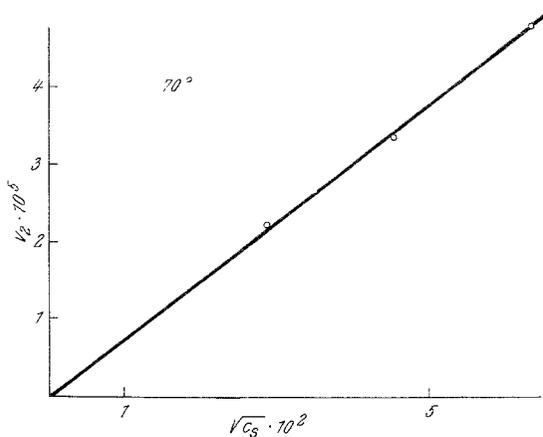


Abb. 2.

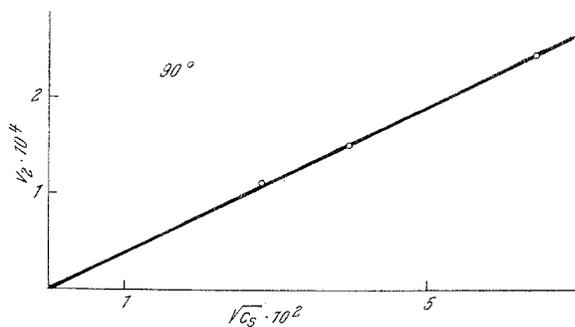


Abb. 3.

Abb. 1—3. Polymerisation von Styrol mit *mABPO* bei 50, 70 und 90°C. Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 (Mol/l · sec) als Funktion der Wurzel aus der Starterkonzentration (Mol/l). Die Reaktionszeiten waren dabei so kurz gewählt, daß die erhaltenen mittleren Polymerisationsgeschwindigkeiten praktisch schon die Anfangsgeschwindigkeiten darstellen

Gegenwart von ca. $3,3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Azobenzol bei einer Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation von 2,71%/Stde. eine Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Ausmaß von etwa 30% ein).

Hingegen schien der Zusammenhang zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Starterkonzentration trotz der vielen beobachteten Nebenreaktionen im zunächst untersuchten Bereich (bis hinauf zu ca. $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) durchaus den normalen Erwartungen zu entsprechen: es wurde eine im wesentlichen gut erfüllte lineare Beziehung zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 und der Wurzel der Starterkonzentration c_S gefunden (Abb. 1—3). Interessanterweise zeigen jedoch vor allem die bei 50° C erhaltenen Ergebnisse, die auf Grund erhöhter Versuchsgenauigkeit besonderes Vertrauen verdienen, daß die Linearität nicht streng erfüllt ist, sondern im untersuchten Bereich eine gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung auftritt. Wenn auch die Signifikanz dieser Erscheinung vorläufig noch keineswegs gesichert war, so schien der Effekt um so mehr einer näheren Untersuchung wert, als ein etwaiger, durchaus im Bereich der Möglichkeit liegender Abbruch durch Primär-radikale nach unserer Erfahrung⁷ genau die entgegengesetzte Krümmung der $v_2 - \sqrt{c_S}$ -Kurven hätte zeitigen sollen, die formal einer Erniedrigung der scheinbaren Proportionalitätskonstanten zwischen v_2 und $\sqrt{c_S}$ bei höheren Starterkonzentrationen entspricht.

Im Sinne einer Klarstellung dieses Effektes wurde der Untersuchungsbereich bis zu Starterkonzentrationen von ca. $8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l erweitert. Wegen der hohen Starterübertragung (und des damit verbundenen raschen Verbrauchs des Starters in den Polymerisationsansätzen) mußte der Umsatzabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit besondere Beachtung geschenkt werden. Dies geschah einerseits durch Variation der Polymerisationsdauer bei der bei 50, 70 und 90° C durchgeführten gravimetrischen Umsatzbestimmung, andererseits durch dilatometrische Aufnahme der Zeit—Umsatz-Kurven bei 70° (der Temperatur, bei der in der zitierten Arbeit¹ die Wirksamkeit der azogruppenhaltigen Modells-substanzen untersucht worden war).

Experimenteller Teil

1. Polymerisationsversuche

Die gewogenen Polymerisationszusätze (Starter etc.) wurden unter N₂ in Glasampullen gefüllt, die mit einer Hochvakuumapparatur in Verbindung standen, und Styrol, das unter Durchleiten von N₂ sorgfältig im Vak. fraktioniert worden war, dazupipettiert. In den vergleichenden Versuchsreihen, in denen es besonders auf eine in allen Ansätzen exakt gleiche Starter- oder Verzögererkonzentration oder auf ein konstantes Konzentrationsverhältnis

⁷ O. F. Olaj, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 238 (1965).

ankam, wurden die Lösungen außerhalb der Hochvakuumapparatur hergestellt und in den gewünschten Mengenverhältnissen in die Ampullen pipettiert. Nach mehrmaligen Entgasungscyclen wurden die Ampullen durch Abschmelzen von der Hochvakuumapparatur getrennt und in einem Thermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0,05^\circ\text{C}$) bei der gewünschten Temperatur polymerisiert. Ähnliches gilt für die Peroxidzerfallsversuche, die in CCl_4 -Lösung durchgeführt wurden.

Das gebildete Polymere wurde in Methanol gefällt, getrocknet und gewogen. Die (mittleren) Polymerisationsgeschwindigkeiten ergaben sich durch Division der Umsätze durch die jeweilige Reaktionsdauer.

Die dilatometrische Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde nach der von *Breitenbach* und *Schindler*⁸ beschriebenen Versuchsmethodik durchgeführt, die Volumskontraktion während der Polymerisation dabei mit einem empfindlichen Kathetometer (Ablesegenauigkeit 0,02 mm) bei 70°C verfolgt. Zur Umrechnung der Kontraktion in den Polymerumsatz wurde der Faktor 5,24 verwendet⁹.

2. Peroxidtitrationen

Nach der Temperaturbehandlung der CCl_4 -Lösung des Benzoylperoxids wurde das Gewicht der Lösung durch Differenzwägung ermittelt und die Lösung in einem Jodzählkolben mit 5 ml Ac_2O und 1 g festem KJ versetzt. Nach halbstündigem Stehen (in Gegenwart von Azobenzol waren noch etwas längere Reaktionszeiten erforderlich) wurden 100 ml Wasser hinzugefügt und das Gemisch mehrere Min. kräftig geschüttelt. Danach wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,01 *n*-Thiosulfat titriert.

3. Substanzen

Azobenzol: Es wurde ein scharf schmelzendes, schmelzpunktreines (68°C) Präparat verwendet.

Diacylperoxid der 3-Benzolazo-benzoesäure (*mABPO*) wurde nach *Kämmerer* hergestellt⁶ und einer 3maligen Reinigung durch Lösen in CHCl_3 und Fällen in kaltem Methanol unterzogen. Der Peroxidgehalt war höher als 99%.

Bei den übrigen verwendeten Startern (Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-cyclohexylnitril, Dibenzoylperoxid) handelte es sich um mehrmals umkristallisierte bzw. umgefällte und durch polymerisationskinetische Untersuchungen getestete Produkte.

Versuchsergebnisse

a) Gravimetrische Umsatzbestimmung

Tab. 1 bringt die bei 50° , 70° und 90°C bei verschiedenen Reaktionsdauern durch gravimetrische Umsatzbestimmung erhaltenen Ergebnisse. In dieser Tabelle sind der Vollständigkeit halber auch die bereits in¹ angeführten Experimente aufgenommen. Die gemessenen Polymerisationsumsätze liegen in einem Bereich, in welchem nach den sonstigen Erfah-

⁸ J. W. Breitenbach und A. Schindler, *Mh. Chem.* **83**, 273 (1952).

⁹ E. Kindl, Dissertation, Univ. Wien (1951).

Tabelle 1. Polymerisation von Styrol mit *mABPO*;
Ergebnisse der gravimetrischen Umsatzbestimmung

Polym.-Temp. °C	$c_S \cdot 10^3$ (Mol/l)	Pol.-Dauer, Stdn.	Umsatz, %	mittl. Geschw. $\bar{v}_2 \cdot 10^4$ (Mol/l · sec)	$\frac{\bar{v}_2}{\sqrt{c_S}} \cdot 10^4$	
50	0,817	30	4,29	0,334	1,170	
	2,13	30	6,63	0,518	1,125	
	4,15	24	7,16	0,698	1,087	
	8,87	24	8,77	0,856	0,91	
	17,20	24	9,38	0,915	0,70	
	0,807	6	0,883	0,344	1,210	
	2,204	6	1,354	0,599	1,275	
	4,09	5	1,838	0,861	1,345	
	8,40	5	3,32	1,552	1,692	
	0,853	3	0,425	0,332	1,13	
	2,17	3	0,727	0,567	1,21	
	4,13	3	1,135	0,885	1,38	
	8,38	3	2,00	1,560	1,70	
	70	0,856	7,5	6,25	1,91	6,52
		2,13	7,5	8,51	2,60	5,64
		4,19	7,5	10,17	3,11	4,80
8,32		7,5	12,24	3,74	4,10	
0,802		2	1,88	2,156	7,62	
2,06		2	2,92	3,34	7,36	
4,23		2	4,18	4,79	7,37	
8,23		2	5,41	6,20	6,83	
16,62		2	7,13	8,17	6,33	
0,835		1	0,966	2,214	7,67	
2,046		1	1,467	3,362	7,44	
4,033		1	2,094	4,798	7,55	
8,16		1	3,222	7,383	8,17	
90		0,803	1,25	5,95	10,69	37,8
	2,003	1	6,86	15,40	34,4	
	4,18	1	9,63	21,6	33,3	
	8,29	0,867	10,78	27,9	30,7	
	16,51	0,867	13,08	33,9	26,3	
	0,785	0,25	1,246	11,19	39,9	
	1,563	0,25	1,703	15,28	38,7	
	4,12	0,2	2,17	24,35	37,8	
	8,16	0,2	3,09	34,64	38,4	

rungen bei der radikalisch gestarteten Styrolpolymerisation die Abweichung von der Linearität noch kleiner als 10% sein sollte. Abb. 4 zeigt die bei 70° erhaltenen Resultate als Illustrationsbeispiel in graphischer Form. Als Darstellungsweise wurde dabei die Auftragung der durch die Wurzel

der Starterkonzentration reduzierten (und über die Polymerisationsdauer gemittelten) Polymerisationsgeschwindigkeit ($v_2/\sqrt{c_S}$) als Funktion der (mittleren) Geschwindigkeit gewählt. Diese Art der Darstellung hat sich bereits bei allen Effekten, bei denen es um die Feststellung von Abweichungen von einer einfachen Proportionalität geht (z. B. auch bei der Erfassung des Primärradikalabbruchs⁷), bewährt.

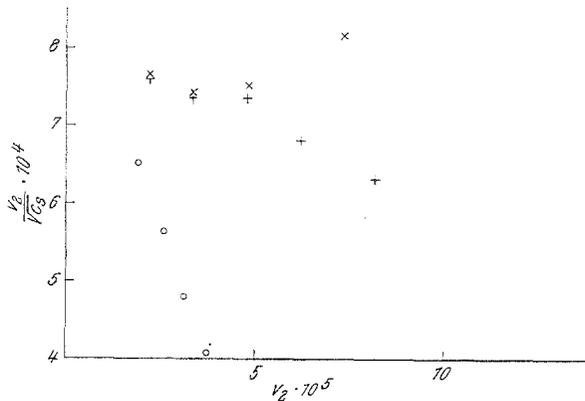


Abb. 4. Polymerisation von Styrol mit *mABPO* bei 70°C. Reduzierte mittlere Geschwindigkeit ($v_2/\sqrt{c_S}$) in Abhängigkeit von der mittleren Geschwindigkeit (v_2) bei verschiedenen Reaktionsdauern: \odot 7,5 Stdn., $+$ 2 Stdn., \times 1 Stde.

Dabei treten folgende Tatsachen klar zu Tage:

1. Die kurzen Polymerisationsdauern entsprechenden $v_2/\sqrt{c_S}-v_2$ -Kurven zeigen tatsächlich eine signifikante Aufwärtskrümmung bei höheren Starterkonzentrationen bzw. Polymerisationsgeschwindigkeiten im Sinne einer Zunahme der (scheinbaren) Proportionalitätskonstanten zwischen v_2 und $\sqrt{c_S}$. Diese Zunahme gegenüber dem Grenzwert bei Starterkonzentration 0 ist bei einer Starterkonzentration von ca. $8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei 90° eben merkbar, macht bei 70° ca. 10% aus und erreicht bei 50° sogar etwa 50%.

2. Der Einfluß der Reaktionsdauer führt so weit, daß die bei relativ langen Reaktionszeiten ermittelten $v_2/\sqrt{c_S}-v_2$ -Kurven derart entstellt werden, daß sie eine vollkommen andere Charakteristik zeigen als die bei den kleineren Reaktionszeiten erhaltenen Kurven, bei denen die Anfangsgeschwindigkeit bereits mit der Durchschnittsgeschwindigkeit zusammenfällt. Am wenigsten sind im einzelnen die niedrigen Starterkonzentrationen entsprechenden Punkte betroffen (denen auch bei gleichen Polymerisationsdauern die niedrigsten Umsätze entsprechen; hier bleibt die Anfangsgeschwindigkeit länger konstant), während z. B. eine Änderung der Reaktionsdauer von 5 auf 24 Stunden bei der höchsten bei 50° unter-

suchten Starterkonzentration eine Herabsetzung der (Durchschnitts-) Geschwindigkeit auf weniger als die Hälfte bewirkt.

b) Dilatometrische Geschwindigkeitsbestimmung

Bei kleinen Starterkonzentrationen bleiben die Dilatometerkurven bis zu Zeiten von über einer Stunde praktisch linear, d. h. die Anfangs-

Tabelle 2. Polymerisation von Styrol mit *mABPO* (70° C); Ergebnisse der dilatometrischen Geschwindigkeitsmessungen

$c_S \cdot 10^3$ (Mol/l)	Anfangsgeschwindigkeit $v_{2,0} \cdot 10^6$ (Mol/l · sec)	$\frac{v_{2,10}}{\sqrt{c_S}} \cdot 10^4$	$(\Delta v_2)_{1h}^*$	$(\Delta v_2)_{3\%}^{**}$
0,972	2,504	8,03	0	8,3
2,00	3,566	7,97		
3,93	4,912	7,84		
4,10	5,026	7,85	2	6
5,45	6,00	8,13	2	
7,02	6,99	8,34		
8,30	7,87	8,64	4,5	1,6
8,49	7,92	8,60		

* Differenz zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und der über eine Stunde gemessenen mittleren Geschwindigkeit (in %).

** Differenz zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und der bis zu 3% Umsatz gemessenen mittleren Geschwindigkeit (in %).

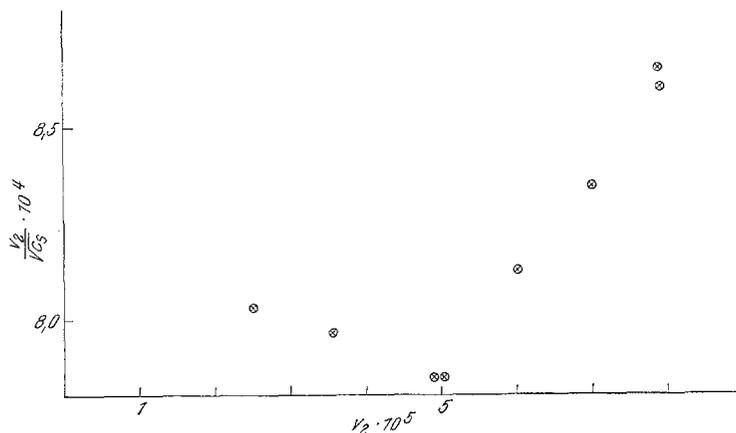


Abb. 5. Polymerisation von Styrol mit *mABPO* bei 70° C. Reduzierte, dilatometrisch bestimmte Anfangsgeschwindigkeit ($v_2/\sqrt{c_S}$) als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit (v_2)

geschwindigkeit ist mit der innerhalb einer Stunde auftretenden Durchschnittsgeschwindigkeit identisch. Bei höheren Starterkonzentrationen ergeben sich merkliche Differenzen zwischen diesen beiden Größen, die

wesentlich höher sind, als man auf Grund des bloßen Monomerverbrauchs durch Polymerisation erwarten würde. So beträgt die während einer Stunde gemessene Durchschnittsgeschwindigkeit bei einer Starterkonzentration von $8,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l nur mehr 95,5% der Anfangsgeschwindigkeit ($\cong 3,4\%/Stde.$).

Hingegen nimmt der Unterschied zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und der bis zu einem Umsatz von 3% gemessenen Durchschnittsgeschwindigkeit mit fallender Starterkonzentration zu.

Die bei 70° ausgeführten Dilatometerversuche liefern eine ausgezeichnete Bestätigung der bereits zuvor erhaltenen Ergebnisse (Tab. 2).

In Abb. 5 sind die aus den dilatometrisch ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten erhaltenen $v_2/\sqrt{c_S}$ -Werte gegen v_2 aufgetragen. Es zeigt sich dabei abermals zunächst bis zu einer Polymerisationsgeschwindigkeit von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l sec ($\underline{\cong} c_S \approx 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) eine schwache Abnahme der scheinbaren Proportionalitätskonstanten, hierauf folgt nach Durchlaufen eines Minimums ein prägnanter Anstieg.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zunahme der $v_2/\sqrt{c_S}$ -Werte mit steigender Starterkonzentration ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. In Anbetracht der polymerisationsverzögernden Wirkung von Azobenzolgruppen war zunächst nicht ohne weiteres auszuschließen, daß dieser Effekt durch die Doppelfunktion des *mABPO* als Starter *und* Verzögerer bedingt ist. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, griffen wir auf das von *Kice*¹⁰ entwickelte Reaktionsschema für die verzögerte Polymerisation zurück, um etwaige Auswirkungen der Doppelfunktion des *mABPO* auf die Polymerisationskinetik abschätzen zu können. Dieses Reaktionsschema enthält die Reaktionen:

- | | |
|------------------------|---|
| $v_0 = Kc_S$ | Starterzerfall bzw. Bildung von Radikalketten aus dem Starter |
| $v_2 = k_2c_{RK}c_M$ | Kettenwachstum |
| $v_3 = k_3c_{RK}^2$ | bimolekularer Abbruch zwischen zwei Radikalketten |
| $v_4' = k_4'c_{RK}c_V$ | Reaktion der Radikalketten mit dem Verzögerer unter Bildung von Verzögererradikalen |
| $v_1' = k_1'c_Vc_M$ | Addition des Monomeren an die Verzögererradikale unter Regeneration von Radikalketten |
| $v_5 = k_5c_{RK}c_V$ | „gekreuzter“ bimolekularer Abbruch zwischen Radikalketten und Verzögererradikalen |

¹⁰ *J. L. Kice, J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6274 (1954).

$v_6 = k_6 c_{RK}^2$ bimolekulare Desaktivierung zwischen zwei Verzögererradikalen.

Vernachlässigt wird der Abbruch von Radikalketten durch Primärradikale, der Beitrag der Reaktion 1' zum Monomerverbrauch, sowie eine etwaige Abhängigkeit der Starterausbeute von der Polymerisationsgeschwindigkeit, der Verzögererkonzentration etc. Die Starterausbeute selbst ist bereits in K enthalten.

Aus den durch Anwendung des Stationaritätsprinzips für Radikalketten und Verzögererradikale erhaltenen Gleichungen

$$v_0 + v_1' = v_3 + v_4' + v_5 \quad \text{I}$$

und
$$v_4' = v_1' + v_5 + v_6 \quad \text{II}$$

ergibt sich für den zu v_2^2/c_S (Starter- und Verzögererkonzentration sind hier identisch) proportionalen Ausdruck v_3/v_0

$$\frac{v_3}{v_0} = 1 - 2 \frac{v_5}{v_0} - \frac{v_6}{v_0} \quad \text{III}$$

Das bedeutet zunächst bereits, daß die scheinbare Proportionalitätskonstante bei konstantem Starter—Verzögerer-Verhältnis bei höheren Starterkonzentrationen nicht über ihren Grenzwert für Starter- bzw. Verzögererkonzentration 0 hinauswachsen darf. Leider sind die aus dem kinetischen Schema durch Anwendung der Stationaritätsbedingung resultierenden Beziehung für die (stationäre) Konzentration der Radikalketten und Verzögererradikale im Allgemeinfall nicht geschlossen lösbar, so daß der genaue Verlauf der $v_2/\sqrt{c_S}$ - (oder einer ihr verwandten) Funktion nur für Sonderfälle in geschlossener Form ermittelt werden kann. Als solche kommen hier in Frage:

$$1. k_5 = \sqrt{k_3 k_6}$$

Für diesen Fall ergibt sich:

$$\frac{\sqrt{c_S}}{v_2} = \frac{\sqrt{k_3}}{k_2 c_M} \cdot \frac{1}{\sqrt{K}} + \frac{k_4'}{k_2} \cdot \frac{1}{K c_M} \left(\frac{k_1' k_2}{k_5} \cdot \frac{\sqrt{k_3}}{k_2} \cdot \frac{c_M}{\sqrt{K} c_V} + \sqrt{\frac{c_S}{c_V}} \right)^{-1} \cdot \sqrt{c_V} \quad \text{IV}$$

Die Funktion ist für konstantes Starter—Verzögerer-Verhältnis durch die Parameter $\sqrt{k_3}/k_2$, K , k_4'/k_2 und $k_1' k_2/k_5$ charakterisiert, besitzt für $c_S = c_V = 0$ den Grenzwert $\sqrt{k_3}/k_2 c_M \sqrt{K}$ und die Grenzneigung 0, nimmt mit steigender Starterkonzentration (entsprechend einer monotonen Abnahme der scheinbaren Proportionalitätskonstanten) stetig zu und schmiegt sich schließlich bei hohen Starterkonzentrationen einer Asymptoten an. Die Neigung dieser Asymptoten ist durch die Verzögererkonstante k_4'/k_2 bestimmt, für die Krümmung der Kurve ist das Verzögererradikalabbruchsverhältnis $k_1' k_2/k_5$ verantwortlich.

2. $k_6 = 0$.

Hier lassen sich die Verhältnisse besser durch eine Auftragung von v_2^2/c_S gegen v_2 gemäß der Gleichung

$$\frac{v_2^2}{c_S} = K c_M^2 \frac{k_2^2}{k_3} - 2 \frac{k_4'}{k_2} \cdot \frac{k_2^2}{k_3} \cdot c_M \cdot \frac{c_V}{c_S} \frac{v_2}{1 + \frac{k_1' k_2 \cdot c_M^2}{k_5 v_2}} \quad \text{V}$$

darstellen. Mit zunehmender Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 nimmt bei konstantem c_V/c_S die Funktion monoton ab; die übrigen Charakteri-

Tabelle 3. Polymerisation von Styrol bei konstantem Verhältnis von *AIBN*- zu Azobenzolkonzentration ($c_S/c_V = 0,259$); 70° C, Polymerisationsdauer 40 Min.

$c_S \cdot 10^3$ (Mol/l)	$c_V \cdot 10^2$ (Mol/l)	Umsatz, %	$v_2 \cdot 10^5$ (Mol/l · sec)	$\sqrt{c_V} \cdot 10$	$\frac{\sqrt{c_S}}{v_2} \cdot 10^{-2}$	$\frac{v_2^2}{c_S} \cdot 10^6$
0,415	0,1604	1,221	4,198	0,401	4,85	4,25
0,830	0,321	1,647	5,662	0,566	5,09	3,86
2,075	0,802	2,361	8,117	0,896	5,61	3,18
3,319	1,283	2,769	9,520	1,133	6,05	2,73
4,149	1,604	2,971	10,214	1,267	6,31	2,51

stika (Grenzneigung 0 für $c_S = 0$, bei höheren Geschwindigkeiten An-schmiegung an eine Asymptote, deren Neigung von der Verzögerer-konstanten abhängt) sind ebenso wie im erst diskutierten Fall realisiert.

Das bei der Polymerisation von Styrol mit verschiedenen Konzen-trationen von Azo-bis-isobutyronitril (*AIBN*) in Gegenwart einer der Starterkonzentration proportionalen Verzögerermenge tatsächlich aufge-fundene Verhalten (s. Tab. 3, Abb. 6 und 7) entspricht den Gleichungen IV bzw. V. Es ist im vorliegenden Fall ohne nennenswerte Bedeutung, welche der beiden Gleichungen zur Berechnung der Parameter herangezogen wird, da sich durch die Anpassung der Parameter an den experimentell gefundenen Kurvenverlauf aus den Neigungen der Asymptoten in beiden Fällen nahezu identische Werte von ca. 0,5 (0,45 und 0,52) für die Verzögerer-konstante k_4'/k_2 ergaben*, während an die Genauigkeit des Verzögerer-

* Dieser Wert liegt wesentlich höher als die für Azobenzol aus der Herab-setzung des Polymerisationsgrades bzw. aus dem UV-spektroskopisch bestimmten Einbau von Azobenzol in das Polymere ermittelten formalen Übertragungskonstanten¹. Er entspricht in dieser Hinsicht eher der durch Messung des Einbaus von Azobenzoleinheiten aus dem Äthylenglykoldiester der Azobenzol-3-carbonsäure erhaltenen Übertragungskonstanten. Dieser Umstand stellt ein weiteres Argument für eine unter Zerstörung des aro-matischen Azosystems verlaufende Reaktion zwischen Radikalen und Azo-benzolgruppierungen dar.

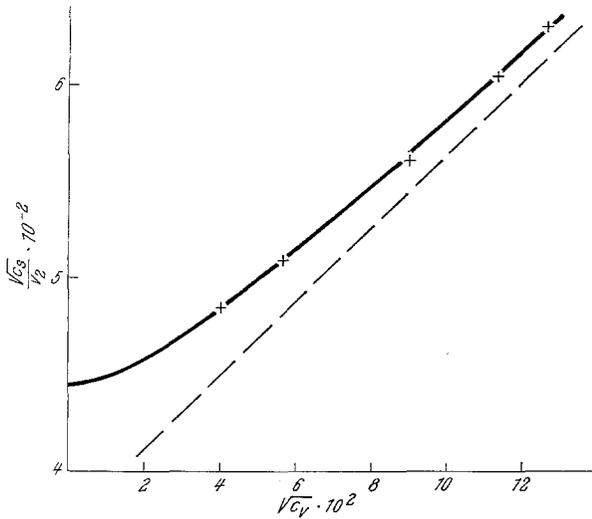


Abb. 6. Polymerisation von Styrol mit *AIBN* in Gegenwart von Azobenzol als Verzögerer bei 70°C und konstantem Verhältnis von Starter- und Verzögererkonzentration ($c_S/c_V = 0,259$). $\sqrt{c_S}/v_2$ als Funktion von $\sqrt{c_V}$. + Meßpunkte, --- Asymptote, ——— Kurve, berechnet nach Gl. IV mit $k_4'/k_2 = 0,52$, $k_1'k_2/k_3 = 6,2 \cdot 10^{-7}$

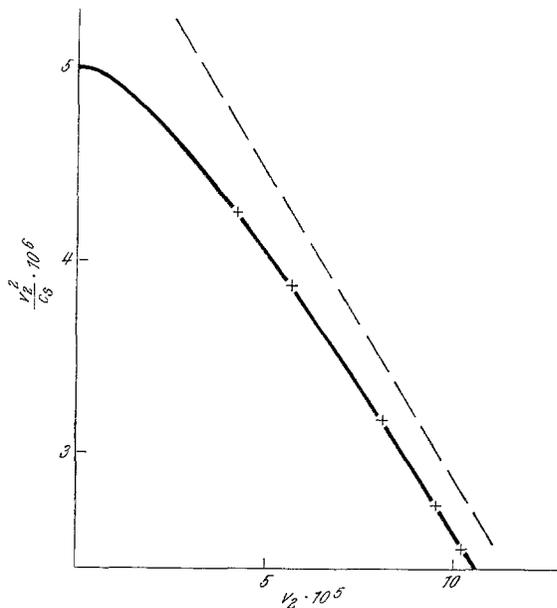


Abb. 7. Polymerisation von Styrol mit *AIBN* in Gegenwart von Azobenzol als Verzögerer bei 70°C und konstantem Verhältnis von Starter- zu Verzögererkonzentration ($c_S/c_V = 0,259$), v_2^2/c_S als Funktion von v_2 . + Meßpunkte, --- Asymptote, ——— Kurve, berechnet nach Gl. V mit $k_4'/k_2 = 0,45$, $k_1'k_2/k_3 = 5 \cdot 10^{-7}$

radikalabbruchsverhältnisses $k_1'k_2/k_5$ in Anbetracht der geringen Krümmung der Kurven keine hohen Ansprüche gestellt werden können. Es dürfte jedoch mit Sicherheit innerhalb der Grenzen 3 und $10 \cdot 10^{-7}$ liegen. Da es sich bei den Verzögererradikalen im vorliegenden Fall durchaus um Stickstoffradikale handeln kann, die kaum mit nennenswerter Geschwindigkeit einer wechselseitigen Desaktivierung unterliegen dürften, scheint hier jedoch eher Gleichung V den wahren Verhältnissen zu entsprechen.

Demnach ist auch für *mABPO* eine stetige Abnahme der scheinbaren Proportionalitätskonstanten mit zunehmender Starterkonzentration zu erwarten. Da eine systematische Verfälschung der Ergebnisse bei der durch *mABPO* angeregten Styrolpolymerisation, etwa durch einen Gelleffekt oder infolge einer durch mangelhafte Abfuhr der Polymerisationswärme bedingten Reaktionsbeschleunigung, völlig ausgeschlossen ist, kommt zur Deutung des beobachteten gegenteiligen Effekts praktisch nur ein parallel zum spontanen monomolekularen Zerfall verlaufender Radikalbildungsmechanismus in Frage, der bevorzugt bei höheren Starterkonzentrationen auftritt und der möglicherweise (da der Effekt bislang bei keinen anderen Systemen beobachtet worden ist) auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von Azobenzol- und Aroylperoxidgruppierungen beruht. Diese zusätzliche Radikalbildungsreaktion wäre vielleicht analog zu der bekannten Beschleunigung des Peroxidzerfalls durch gemischt aliphatisch-aromatische tertiäre Amine vom Typ des Dimethylanilins zu verstehen^{11, 12}. Natürlich läßt sich das Ausmaß einer solchen durch Azobenzolgruppierungen hervorgerufenen Beschleunigung quantitativ in keiner Weise mit dem durch Dimethylanilin bewirkten vergleichen. Dessen ungeachtet ist aber eine entscheidende Beeinflussung der Charakteristik der durch *mABPO* angeregten Styrolpolymerisation auf diesem Weg durchaus denkbar.

Versuche zum Nachweis einer Radikalbildungsreaktion zwischen Azobenzol(einheiten) und Peroxidgruppierungen

Der Nachweis der reaktionsbeschleunigenden Wirkung von aromatischen Azogruppen auf den (radikalbildenden) Zerfall von Aroylperoxiden wurde auf folgenden Wegen versucht:

1. Durch direkte jodometrische Bestimmung des unzerfallenen Benzoylperoxids (*BPO*) in Proben, die in CCl_4 -Lösung in Gegenwart und in Abwesenheit von Azobenzol Temperaturen von 50, 60 und 70° C ausgesetzt worden waren.

¹¹ L. Horner und E. Schwenk, Angew. Chem. **61**, 411 (1949); Ann. Chem. **566**, 69 (1950).

¹² M. Imoto und S. Choe, J. Polymer Sci. **15**, 485 (1955).

2. Durch Vergleich der verzögernden Wirkung von Azobenzol auf die durch *AIBN*, Azo-bis-cyclohexylnitril (*ACHN*), *BPO* und *mABPO* angelegte Styrolpolymerisation bzw. durch vergleichende Analyse der bei konstantem Starter—Azobenzol-Konzentrationsverhältnis mit *AIBN* als Starter einerseits und mit *BPO* andererseits erhaltenen Geschwindigkeiten bei der Polymerisation von Styrol.

1. Tab. 4 gibt eine Übersicht über die Menge des unter den jeweiligen Bedingungen nicht zerfallenen Peroxids in Abwesenheit und in Gegenwart von Azobenzol (ca. $4,1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l). In allen Fällen war die Abnahme

Tabelle 4. Benzoylperoxidzerfall in Gegenwart und in Abwesenheit von Azobenzol (*AB*) in CCl_4

Reakt.-Temp., °C	Reakt.- Dauer, Tage	$c_{AB} \cdot 10^3$ (Mol/l)	Gewicht d. Probe g	Verbrauch *	mg Rest- <i>BPO</i> / g Lösung
Blindprobe		—	11,17	12,57	1,36
		4,1	10,13	11,64	1,39
70	1,625	—	8,93	4,92	0,67
		4,1	6,28	1,47	0,28
60	3,97	—	10,42	6,40	0,74
		4,1	11,20	3,00	0,32
50	8,93	—	9,10	7,20	0,96
		4,1	12,32	8,72	0,86

* In ml 0,01 *n*-Thiosulfat.

der *BPO*-Konzentration in Gegenwart von Azobenzol höher als in der gleich behandelten, verzögererfreien Probe. Da Azobenzol, wie noch später gezeigt werden wird, bei nicht zu kleinen Radikalkonzentrationen als Radikalfänger wirkt, sollte es den Verbrauch des Peroxids durch induzierten Zerfall eher herabsetzen, so daß die Unterschiede bezüglich des radikalliefernden Zerfalls noch etwas größer sein dürften*.

* Andererseits wird z. B. Benzoylperoxid in Gegenwart von Dimethylanilin (*DMA*) durch eine zwischen den beiden Komponenten verlaufende Kettenreaktion verbraucht (die Radikalausbeute beträgt etwa 0,2 pro zerfallenes *BPO*-Molekül) (s.¹³). Dieser Umstand ist möglicherweise dafür verantwortlich, daß die Differenzen im *BPO*-Verbrauch in den beiden Versuchsreihen (besonders in Abwesenheit eines Monomeren) wider Erwarten deutlich ausgefallen sind. Selbst wenn die Differenz aber teilweise auf einen „induzierten“ Verbrauch von *BPO* in Gegenwart von Azobenzol zurückgeht, so weist dies trotzdem auf das Stattfinden einer Primärreaktion zwischen diesen beiden Komponenten hin, da diese Sekundärreaktion offenbar nur durch eine geeignete Primärreaktion zwischen dem Peroxid und dem Promotor eingeleitet werden kann.

¹³ F. Hrabák und M. Vacek, Coll. Czech. Chem. Commun. **30**, 573 (1965).

Der Versuch, eine ähnliche Versuchsreihe mit *mABPO* durchzuführen, scheiterte daran, daß bei diesem Starter wegen seines gegenüber *BPO* um ca. zwei Größenordnungen höheren induzierten Zerfalls¹ der Einfluß des Azobenzols auf die Geschwindigkeit der Radikalbildung analytisch nicht mehr faßbar war.

Die Genauigkeit der jodometrischen Bestimmung reicht wohl zum qualitativen Nachweis der durch Azobenzol bewirkten Steigerung des *BPO*-Zerfalls aus; eine quantitative Auswertung der Daten scheint uns jedoch in Anbetracht der beschränkten Verlässlichkeit des analytischen Verfahrens nicht angebracht.

2. Aus diesem Grund wurde versucht, die in Gegenwart von aromatischen Azoverbindungen auftretende Beschleunigung der Radikalbildung aus Aroylperoxiden auf indirektem Weg nachzuweisen. So sollte nämlich in Gegenwart gleicher Konzentrationen aromatischer Azogruppen (bei sonst gleichen Bedingungen und *gleicher* Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation) die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung durch einen indifferenten Starter (*AIBN*, *ACHN*) niedriger liegen als bei Start durch *BPO*, da im letzteren Fall die durch Azobenzol hervorgerufene Polymerisationsverzögerung zumindest teilweise durch die Beschleunigung des *BPO*-Zerfalls kompensiert sein sollte.

Die Ergebnisse mehrerer vergleichender Versuchsreihen mit (aliphatischen) Azostartern einerseits und Aroylperoxiden andererseits sind in Tab. 5 dargestellt.

Gleiche Azobenzolkonzentrationen bewirkten in allen Fällen bei den Azostartern eine stärkere Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit als bei Peroxiden. Der Effekt ist bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen stärker ausgeprägt: Während die Kompensation der Verzögerung je nach der angewandten *BPO*- bzw. Azobenzolkonzentration bei 70° auf eine Beschleunigung der Startreaktion um 2,5—4% schließen läßt, liegen die entsprechenden Werte bei 50° C schon bei 13—17%.

Die geringste Verzögererwirkung (und damit auch die höchste Beschleunigungswirkung auf den Peroxidzerfall) hat Azobenzol bei der durch *mABPO* angeregten Polymerisation. Dies wiegt um so schwerer, als in diesem Fall die Geschwindigkeit der Polymerisation in Abwesenheit von Azobenzol deutlich unter der der Vergleichsserie mit *AIBN* lag und die Polymerisationsgeschwindigkeit i. a. um so empfindlicher gegen Verzögererzusätze ist, je niedriger die Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation ist. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß Azobenzol tatsächlich eine höhere zerfallsbeschleunigende Wirkung auf *mABPO* zeigt, als dies bei *BPO* der Fall ist. Quantitative Schlüsse sind allerdings wegen gewisser Schwierigkeiten bei der rechnerischen Berücksichtigung der bereits im Starter vorhandenen Verzögerer-einheiten schwer möglich.

Tabelle 5. Vergleich der Verzögerungswirkung von Azobenzol (*AB*) auf die mit verschiedenen Startern angeregte Styrolpolymerisation

Polymerisations- temp., °C	Starter	$c_S \cdot 10^3$ (Mol/l)	$c_{AB} \cdot 10^3$ (Mol/l)	v_2' (%/h)	$-\frac{\Delta v_2'}{(v_2')_0} \cdot 10^{2*}$
70	<i>BPO</i>	2,28	—	2,185	—
			4,41	2,047	6,32
			13,96	1,80	17,61
	<i>AIBN</i>	0,836	—	2,31	—
			4,50	2,14	7,35
			13,79	1,895	17,97
70	<i>BPO</i>	2,34	—	2,14	—
			4,42	1,97	7,95
			14,34	1,72	19,60
	<i>AIBN</i>	0,75	—	2,28	—
			4,42	2,07	9,2
			14,34	1,808	20,7
70	<i>BPO</i>	4,17	—	2,978	—
			8,30	2,626	11,8
			16,66	2,380	20,0
	<i>ACHN</i>	23,37	—	2,910	—
			8,30	2,530	13,1
			16,66	2,279	21,7
70	<i>mABPO</i>	2,43	—	1,625	—
			4,27	1,53	5,85
			9,32	1,48	8,92
			12,70	1,395	14,15
50	<i>BPO</i>	3,27	—	0,3785	—
			8,39	0,2670	29,46
			16,92	0,2167	42,75
	<i>ACHN</i>	25,16	—	0,3730	—
			8,39	0,2486	33,35
			16,92	0,1982	46,85

* Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der unverzögerten Polymerisation.

Ein weiterer indirekter Weg zum Nachweis der zerfallsbeschleunigenden Wirkung von Azobenzol auf *BPO* beruht auf einem Vergleich der Kurven, die mit *BPO* einerseits und mit *AIBN* andererseits bei konstantem Starter—Azobenzol-Verhältnis gemäß den Gleichungen IV und V erhalten wurden.

Während die bei Anregung mit *AIBN* resultierenden $\sqrt{c_S/v_2} - \sqrt{c_V}$ - bzw. $v_2^2/c_S - v_2$ -Kurven die der Theorie entsprechenden Krümmungen

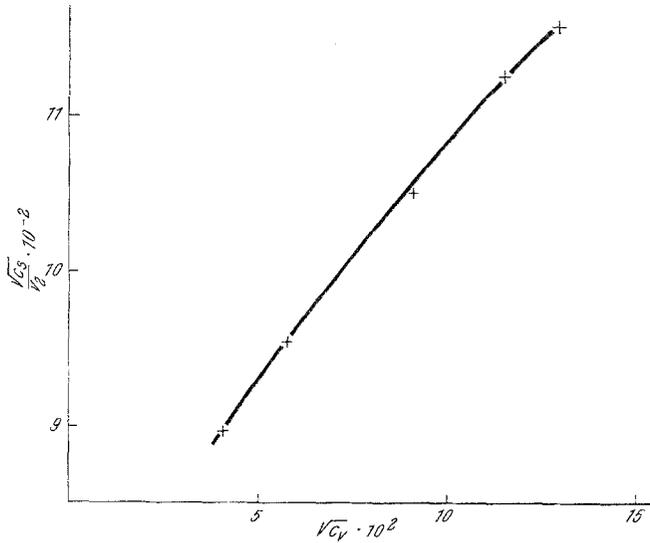


Abb. 8.

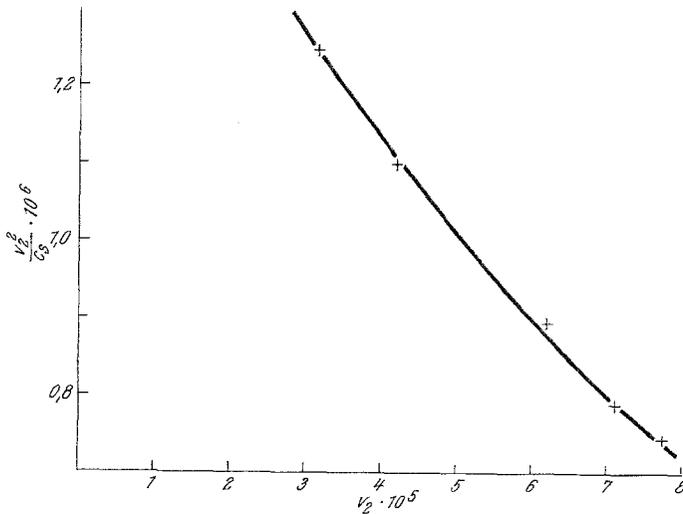


Abb. 9.

Abb. 8 und 9. Polymerisation von Styrol mit *BPO* in Gegenwart von Azobenzol als Verzögerer bei 70°C und konstantem Verhältnis von Starter- zu Verzögererkonzentration ($c_S/c_V = 0,487$).

$\sqrt{c_S}/\sqrt{c_V}$ als Funktion von $\sqrt{c_V}$ (Abb. 8) bzw. v_2/c_S als Funktion von v_2 (Abb. 9)

aufweisen (Abb. 6 und 7), liegen, wie die in Tab. 6 und den Abb. 8 und 9 dargestellten Ergebnisse zeigen, bei Start mit *BPO* gerade umgekehrte Verhältnisse vor, d. h. der Absolutwert der Kurvenneigung nimmt in

beiden Fällen mit steigender Verzögererkonzentration bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Dieses Phänomen läßt sich ebenfalls dahingehend interpretieren, daß bei der *BPO*-Versuchsreihe bei höheren Starter- und Verzögererkonzentrationen eine progressiv zunehmende Erhöhung der Radikalproduktion der normalen Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit entgegenwirkt. Den gleichen Schluß kann man auch ziehen, wenn man sowohl in der *AIBN*- als auch in der *BPO*-Reihe die an sich geringen, aber signifikanten Krümmungen vernachlässigt und die Ergebnisse jeweils durch eine Gerade darstellt: Die sich aus der Neigung der *BPO*-„Geraden“ ergebende formale Verzögererkonstante des Azo-

Tabelle 6. Polymerisation von Styrol bei konstantem Verhältnis von *BPO*- zu Azobenzolkonzentration ($c_S/c_V = 0,487$); 70° C, Polymerisationsdauer 1 Stde.

$c_S \cdot 10^3$ (Mol/l)	$c_V \cdot 10^2$ (Mol/l)	Umsatz, %	$v_2 \cdot 10^5$ (Mol/l · sec)	$\sqrt{c_V} \cdot 10$	$\frac{\sqrt{c_S}}{v_2} \cdot 10^{-2}$	$\frac{v_2^2}{c_S} \cdot 10^6$
0,798	0,164	1,376	3,154	0,405	8,96	1,247
1,596	0,328	1,828	4,190	0,573	9,54	1,100
3,99	0,820	2,626	6,020	0,906	10,49	0,908
6,38	1,312	3,099	7,103	1,146	11,25	0,790
7,98	1,640	3,370	7,724	1,281	11,57	0,748

benzols erscheint gegenüber der unter denselben Bedingungen aus den *AIBN*-Diagrammen erhaltenen unabhängig von der Wahl der Darstellungsweise um ca. 30% erniedrigt.

Auswirkungen des Azogruppeneffektes

Betrachtet man nach dem Vorhergehenden die Existenz einer durch Azobenzol „promovierten“ Radikalbildungsreaktion als gegeben, so bedeutet dies, daß die kinetischen Ausdrücke für die Startreaktion v_0 sinngemäß zu modifizieren, d. h. um „bimolekulare“ Terme zu erweitern sind. Demgemäß ist v_0 in den Azobenzol—*BPO*-Systemen durch die Beziehung

$$v_0 = K c_S + K' c_S c_{Azo}, \quad \text{VI a}$$

bzw. bei *mABPO* durch eine Gleichung der Form

$$v_0 = K c_S + K' c_S^2 \quad \text{VI b}$$

darzustellen. Gleichung V hätte danach das Aussehen

$$\frac{v_2^2}{c_S} = \frac{k_2^2}{k_3} c_M^2 K + \frac{k_2^2}{k_3} c_M^2 K' c_V - 2 \frac{k_4' k_2^2}{k_2 k_3} c_M \frac{c_V}{c_S} \frac{v_2}{1 + \frac{k_1' k_2}{k_5} \cdot \frac{c_M^2}{v_2}} \quad \text{V a}$$

$$\text{bzw. } \frac{v_2^2}{c_S} = \frac{k_2^2}{k_3} c_M^2 K + \frac{k_2^2}{k_3} c_M^2 K' c_S - 2 \frac{k_4' k_2^2}{k_2 k_3} c_M \frac{c_V}{c_S} \frac{v_2}{1 + \frac{k_1' k_2}{k_5} \cdot \frac{c_M^2}{v_2}} \quad \text{V b}$$

Da c_S bzw. (bei $c_V/c_S = \text{const}$) c_V eher zu v_2^2 als zu v_2 proportional ist, bewirkt das hinzugekommene Glied eine mit wachsender Polymerisationsgeschwindigkeit zunehmende positive Abweichung von der einfachen Gleichung V. Da der 2. und der 3. Term in den Gleichungen V a und V b verschiedene Vorzeichen besitzen, hängt es nur von der relativen Größe dieser Terme ab, ob im experimentell zugänglichen Bereich in einem v_2^2/c_S - (oder auch $v_2/\sqrt{c_S}$)-Diagramm ein Minimum durchlaufen wird. Für das in Abb. 9 gezeigte System (*BPO*—Azobenzol bei 70° C) ist dies offensichtlich im untersuchten Bereich noch nicht der Fall (im Gegensatz zu den bei der Polymerisation mit *mABPO* vorliegenden Verhältnissen), obwohl sich, wie bereits festgestellt, die Verflachung der Kurve bei höheren Geschwindigkeiten bereits deutlich zeigt.

Ähnlich wie dies auch bei der Radikalbildungsreaktion zwischen tertiären gemischt-aliphatisch-aromatischen Aminen und Aroylperoxiden der Fall ist*, dürfte auch die durch Einwirkung von Azobenzolgruppierungen auf Aroylperoxide bewirkte Radikalproduktion durch eine relativ kleine Aktivierungsenergie ausgezeichnet sein, die wesentlich niedriger ist als diejenige des monomolekularen Peroxidzerfalls. Dies hat zur Folge, daß sich unter sonst gleichen Bedingungen sowohl das Verhältnis von monomolekularem zu bimolekularem Start ($K:K'$) mit fallender Reaktionstemperatur immer mehr zugunsten des letzteren verschiebt, als auch (wegen der vermutlich geringeren Temperaturabhängigkeit des 2. Terms gegenüber dem 3. Term in Gleichung V a und V b) die Möglichkeit für das Auftreten eines Minimums im v_2^2/c_S — v_2 -Diagramm bei realisierbaren Geschwindigkeiten begünstigt ist. Diese Tendenz geht einerseits aus dem Vergleich der verzögerungskompensierenden Wirkung von Azobenzol auf die mit *BPO* gestartete Styrolpolymerisation bei 70 und 50° (Tab. 5), andererseits aus den $v_2/\sqrt{c_S}$ -Werten der durch *mABPO* gestarteten Polymerisation bei 90, 70 und 50° C hervor (Tab. 1).

Die Ausbildung eines Minimums und das spätere Ansteigen der scheinbaren Proportionalitätskonstanten im Falle der *mABPO*-gestarteten Polymerisation stellen allerdings Erscheinungen dar, die am Vergleichssystem *BPO*—Azobenzol bei 70° im untersuchten Bereich nicht beobachtet werden konnten. Sie beruhen wahrscheinlich auf einer relativ zum unsubstituierten Benzoylperoxid größeren Empfindlichkeit von *mABPO* gegenüber aromatischen Azogruppen. Für ein solches Verhalten, das sich ebenfalls schon in der mit Azobenzol und *mABPO*

* Die Bruttoaktivierungsenergie der durch *BPO* und Dimethylanilin angeregten Styrolpolymerisation beträgt 11,0 kcal/Mol¹⁴; daraus läßt sich abschätzen, daß die Aktivierungsenergie der Radikalbildungsreaktion ebenfalls etwa 11 kcal/Mol beträgt.

¹⁴ C. Walling und N. Indictor, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5814 (1958).

durchgeführten Versuchsreihe andeutet (Tab. 5), spricht auch eine Betrachtung der für die Radikalbildungsreaktion zwischen *BPO* und *DMA* gemessenen *Hammetschen* Reaktionskonstanten ρ , die einen Wert von ca. + 0,3 besitzt* und dem ebenfalls positiven *Hammetschen* σ -Wert (+ 0,30) der *m*-Phenylazogruppe¹⁵. Vorausgesetzt, daß für die entsprechende Reaktion zwischen Azobenzoleinheiten (unabhängig von deren Substitution) und substituierten Benzoylperoxiden etwa die gleiche Reaktionskonstante gilt (zumindest ihr positives Vorzeichen dürfte außer Zweifel stehen), so ergibt sich, daß demnach die Reaktion zwischen Azobenzol und *mABPO* etwa 1,6mal so rasch verlaufen dürfte als zwischen Azobenzol und *BPO*. Da andererseits der Primärzerfall, wie aus seiner negativen Reaktionskonstanten von - 0,38^{16, 17} und auch aus dem Vergleich der mit gleichen Konzentrationen *BPO* und *mABPO* erzielbaren Polymerisationsgeschwindigkeiten¹ hervorgeht, bei *mABPO* langsamer erfolgt als bei *BPO* und daher der relative Anteil des „bimolekularen“ Zerfalls weiter vergrößert wird, ist es durchaus verständlich, daß es bei *mABPO* zu den beschriebenen Effekten kommt.

Über den Charakter der durch Azobenzolgruppierungen promovierten Startreaktion gelten vermutlich ähnliche Vorstellungen, wie sie von *Horner*¹¹, *Imoto*¹² und später auch von *Hrabák*¹³ für die Radikalbildung aus *BPO* und Dimethylanilin ausgearbeitet worden sind. Das auslösende Moment dürfte daher die Bildung eines (gegenüber den Amin—*BPO*-Komplexen allerdings wesentlich schwächeren) Elektronenpaar-Donor—Acceptor- bzw. Elektronentransferkomplexes sein, wobei die aromatische Azogruppe als Donor, das Peroxid als Acceptor fungiert**. Über den Mechanismus des weiteren Reaktionsverlaufs der Radikalbildung können jedoch in Ermangelung einer genauen Produktenanalyse (die in Anbetracht der Tatsache, daß es sich um eine in relativ geringem Ausmaß parallel zum Spontan- bzw. bei *mABPO* auch zum induzierten Zerfall verlaufende Nebenreaktion handelt, mit großen Schwierigkeiten verbunden wäre) auf Grund der vorliegenden Ergebnisse keine Aussagen gemacht werden.

* Dieser Wert wurde aus den in ¹² angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten direkt abgeschätzt, da den Autoren offensichtlich bei der Berechnung des von ihnen angegebenen Werts (+ 0,18) ein trivialer Fehler bei der Auftragung der σ -Werte unterlaufen ist.

** Die Donorwirkung von Azobenzol gegenüber *Lewis*-Säuren wurde erst kürzlich einer eingehenden Untersuchung unterzogen¹⁸.

¹⁵ *M. Syz* und *H. Zollinger*, *Helv. Chim. Acta* **48**, 383 (1965).

¹⁶ *C. G. Swain*, *W. H. Stockmayer* und *J. T. Clarke*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5426 (1950).

¹⁷ *W. Cooper*, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 3106.

¹⁸ *V. Gutmann* und *A. Steinhinger*, *Mh. Chem.* **96**, 1173 (1965); *A. Steinhinger* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **97**, 171 (1966).