

Zur Kinetik der spontanen und der durch extrem kleine Starterkonzentrationen initiierten radikalischen Polymerisation des Styrols*

Von

O. F. Olaj

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Dezember 1970)

Kinetics of the Spontaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Its Polymerization Initiated by Extremely Low Initiator Concentrations

The kinetic results obtained in the polymerization of styrene initiated by extremely low concentrations of 1-azo-1-cyanocyclohexane are not in agreement with the behaviour which would be expected from a simple kinetic scheme: at polymerization temperatures of 40—60° neither the rates of polymerization nor the chain lengths of polymers follow the normal correlation to the initiator concentration and the rate of polymerization, respectively. The extent of the deviations diminishes with increasing temperature of polymerization.

The kinetic features point at an effective interference of the free radical chains with the process of spontaneous initiation. This interference may be due to a chain transfer process and a “degradative” copolymerization reaction between the radical chains and the *Diels—Alder*-intermediate formed from two styrene molecules, which (according to *Mayo*) is also responsible for the spontaneous initiation of the polymerization.

Die Kinetik der durch extrem kleine Konzentrationen eines Radikalstarters (1-Azo-1-cyanocyclohexan) angeregten Polymerisation des Styrols zeigt bei 40—60° C deutliche Abweichungen von den Beziehungen, die sich auf Grund eines einfachen kinetischen Schemas zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Starterkonzentration einerseits sowie Kettenlänge und Polymerisationsgeschwindigkeit andererseits erwarten lassen. Das Ausmaß dieser Abweichungen nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur ab.

* Herrn Prof. Dr. *W. Kern*, Mainz, mit den herzlichsten Glückwünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

Die gefundenen Effekte weisen auf ein Eingreifen der Radikalketten in den Prozeß der spontanen Radikalbildung hin, das in Form einer Übertragungsreaktion und einer verzögernden Copolymerisationsreaktion der Radikalketten mit dem nach Mayo für den spontanen Start verantwortlichen *Diels—Alder*-Addukt aus zwei Styrolmolekülen erfolgt. Diese Anschauungsweise befindet sich mit allen experimentellen Gegebenheiten der spontanen Styrolpolymerisation im Einklang.

In einem homogenen Polymerisationssystem, in dem lediglich die Reaktionen (homogene) Radikalbildung mit anschließendem Kettenstart*, Kettenwachstum, bimolekularer Kettenabbruch und (verzögerungsfreie) Übertragung mit dem Monomeren stattfinden, sind Polymerisationsgeschwindigkeit (v_2) und Polymerisationsgrad (letzterer ausgedrückt als effektive Kettenlänge ν' , die die Ketten im Moment ihrer Stabilisierung besitzen) durch die folgenden beiden fundamentalen Beziehungen der radikalischen Polymerisationskinetik festgelegt

$$v_2^2 = (k_2^2 c_M^2 / k_3) v_1 \quad (1)$$

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

k_2 , k_3 = Geschwindigkeitskonstanten für Kettenwachstum bzw. -abbruch; v_1 = Startgeschwindigkeit; c_M = Monomerkonzentration; C_M = Monomerübertragungskonstante.

Diese Beziehungen besitzen allgemeinen Charakter und sollten auch dann gelten, wenn die Radikalbildung (bzw. der Kettenstart) auf zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Wegen erfolgt. Für den Fall der Radikalbildung aus zwei verschiedenen Startern wurde dies auch tatsächlich experimentell nachgewiesen¹. Ähnlich sollten die Gln. (1) und (2) unter der genannten Voraussetzung auch für Systeme Gültigkeit besitzen, in denen zu der spontanen Radikalbildung aus dem Monomeren eine Radikalproduktion aus einem dem System willkürlich zugesetzten Starter hinzutritt. Gl. (2), die nur die Polymerisations- und nicht die Startgeschwindigkeit enthält, sollte ihre Gültigkeit vollkommen beibehalten, in Gl. (1) wäre lediglich v_1 sinngemäß als Summe beider Startgeschwindigkeiten aufzufassen

* De facto greift immer nur ein bestimmter, von der Starterkonzentration unabhängiger Bruchteil der durch Starterzerfall gebildeten Primär-radikale in das Polymerisationsgeschehen ein; der Rest der stets paarweise gebildeten Radikale unterliegt bereits im Lösungsmittelkäfig einer Desaktivierung.

¹ A. L. Lowell und J. R. Price, J. Polymer Sci. **50**, S 37 (1961).

$$v_1 = v_{1,sp} + Kc_S \quad (3)$$

$v_{1,sp}$ = Geschwindigkeit des spontanen Starts; c_S = Starterkonzentration; K = Proportionalitätskonstante zwischen starterinduzierter Startgeschwindigkeit und c_S .

Damit geht die Gl. (1) über in

$$(v_{2,\text{total}})^2 = (k_2^2 c_M^2 / k_3) v_1 + (k_2^2 c_M^2 / k_3) K c_S. \quad (4)$$

Bezeichnet man die der Starterkonzentration 0 entsprechende Geschwindigkeit der spontanen Polymerisation mit $v_{2,sp}$, so ergibt sich

$$(v_{2,\text{total}})^2 = (v_{2,sp})^2 + K (k_2^2 c_M^2 / k_3) c_S. \quad (4a)$$

Trägt man v_2^2 gegen c_S auf, sollte also unter den angeführten Voraussetzungen eine lineare Beziehung zwischen diesen beiden Größen mit dem Quadrat der Geschwindigkeit der Spontanpolymerisation als Ordinatenabschnitt resultieren und die Neigung der sich ergebenden Geraden der auch auf anderem Weg zugänglichen Größe $K(k_2^2 c_M^2 / k_3)$ entsprechen.

Treten aber in der Praxis Abweichungen von den Gln. (1) und (2) auf, so bedeutet dies, daß das zu Beginn angeführte kinetische Schema unvollständig ist und noch andere Reaktionsmöglichkeiten berücksichtigt werden müssen. Dies ist z. B. prinzipiell bei hohen Starterkonzentrationen^{2, 3} (bedingt durch einen Abbruch der wachsenden Ketten mit Starterradikalen) oder bei der Polymerisation von Allylverbindungen⁴ (dort findet eine verzögernde Übertragung zum Monomeren statt) der Fall.

Beträchtliche Abweichungen wurden aber auch an einem System festgestellt, auf das das eingangs angeführte einfache kinetische Schema vollkommen zutreffen sollte: Bei der Polymerisation von o-Chlorstyrol, einem sich verhältnismäßig rasch spontan polymerisierenden Monomeren (etwa 15mal rascher als Styrol), ist bei relativ kleinen Starterkonzentrationen vor allem die Gl. (2), aber auch die Gl. (4a) nicht erfüllt⁵. Viskositätszahlen und Lichtstreuungs-Molekulargewichte der bei 30° C unter Zusatz von Azobisisobuttersäurenitril hergestellten Polymeren gehen bei einer Starterkonzentration von etwa 10⁻² Mol/l durch ein flaches Maximum, das etwa 15—20% über den bei spontaner Polymerisation ohne Starterzusatz resultierenden Werten liegt. Die Tatsache, daß bei einer einwandfrei nach radikalischem Mechanismus verlaufenden Polymerisation eines reinen Monomeren die Erhöhung der Polymerisa-

² G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromolek. Chem. **37**, 71 (1960); **68**, 120 (1963).

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

⁴ P. D. Bartlett und R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 816 (1945).

⁵ O. F. Olaj, Mh. Chem. **97**, 1437 (1966).

tionsgeschwindigkeit durch Starterzusatz (wenn auch nur in einem beschränkten Bereich) eine *Erhöhung* des Molekulargewichts des entstehenden Polymeren mit sich bringt, ist unseres Wissens bislang nicht beschrieben worden. Auch die Geschwindigkeiten zeigen bei Starterzusatz deutliche Abweichungen von Gl. (4a) im Sinne einer zu geringen Geschwindigkeitszunahme bei kleinen Starterkonzentrationen. Die Abweichungen von Gl. (4a) sind allerdings fürs erste weniger augenfällig als diejenigen von Gl. (2), da der Starterzusatz natürlich immer noch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht.

Dieses Verhalten von o-Chlorstyrol legt die Frage nahe, inwieweit bzw. unter welchen Bedingungen sich derartige Effekte auch bei der Polymerisation von Styrol beobachten lassen. Gerade Styrol ist hinsichtlich der Kinetik sowohl seiner spontanen als auch seiner gestarteten Polymerisation das am besten untersuchte Monomere, so daß ein markantes Auftreten der bei o-Chlorstyrol beobachteten Effekte mit großer Wahrscheinlichkeit in der Literatur verzeichnet sein sollte. Diese läßt aber alle direkten Hinweise auf ein dem o-Chlorstyrol ähnliches Verhalten vermissen. Andererseits liegen aber sowohl die Geschwindigkeiten der spontanen Polymerisation als auch die k_2^2/k_3 -Werte bei gleicher Temperatur etwa um den Faktor 15–20 niedriger als bei o-Chlorstyrol, so daß schon aus diesem Grund eine Verschiebung etwaiger Effekte in andere als die normalerweise interessanten Bereiche der Starterkonzentration, Polymerisationstemperatur etc. von vornherein nicht auszuschließen ist.

Im folgenden sollen nun die Ergebnisse einer genauen Untersuchung der Kinetik der Styrolpolymerisation bei sehr kleinen Starterzusätzen und verhältnismäßig tiefen Temperaturen (40–60° C) beschrieben werden; unter diesen Bedingungen sollten die Voraussetzungen für das Auftreten und das Erkennen analoger Effekte, wie sie bei der o-Chlorstyrol-Polymerisation vorliegen, am günstigsten zu sein. Als Starter wurde nicht Azobisisobuttersäurenitril, sondern das etwa 20mal langsamere zerfallende 1-Azo-1-cyanocyclohexan (ACN) gewählt, um sicherzustellen, daß sich bei den erforderlichen, relativ langen Polymerisationsdauern keine ins Gewicht fallenden Verschiebungen der Starterkonzentration im Laufe der Reaktion ergeben. Der untersuchte Starterkonzentrationsbereich war so bemessen, daß die Geschwindigkeit des spontanen Starts und die Geschwindigkeit des durch Starterzerfall induzierten Starts von derselben Größenordnung waren. Die Polymerisation des Styrols durch hohe Konzentrationen dieses Starters, namentlich im Hinblick auf etwaige Korrekturen, die im Zusammenhang mit einem Primärradikalabbruch erforderlich sind, war bereits in einer früheren Arbeit untersucht worden⁶.

⁶ O. F. Olaj, Makromolek. Chem. **114**, 1 (1968).

Experimenteller Teil

Styrol (Schuchardt) wurde 2—3mal fraktioniert destilliert und zwischen den Destillationen thermisch vorpolymerisiert, um störende Verunreinigungen zu entfernen.

Die Herstellung und Reinigung von 1-Azo-1-cyanocyclohexan (ACN) erfolgte, wie beschrieben⁶.

Alle zu einer Serie gehörenden Polymerisationsversuche wurden gleichzeitig durchgeführt und auch die Polymerisationsdauer innerhalb ein und derselben Serie gleich lange gehalten, so daß die bestmögliche Vergleichbarkeit gegeben war. Die Polymerisationsdauer wurde so gewählt, daß die Umsätze bei der starterfreien Polymerisation um 2% lagen; unter diesen Bedingungen ist mit keiner signifikanten Umsatzabhängigkeit der Polymerisationsgrade mehr zu rechnen⁷. Die Umsatzbestimmung erfolgte wie üblich auf gravimetrischem Weg. Zur möglichst vollständigen Ausschaltung einer Umsatzabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden diese nach den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des Monomeren, wie in⁶ angegeben, mittels des Faktors $f = -[\ln(1-U)]/U$ (U = experimentell ermittelter Umsatz) auf Anfangsbedingungen umgerechnet.

Die Viskositätszahlen wurden in Ubbelohde-Viskosimetern hoher Durchflußzeit bei 25° in Toluol bestimmt und nach der Beziehung^{8, 9}

$$\log \bar{P}_\eta = 1.389 \log [\eta] + 0.686$$

in die Viskositätsmittelwerte der Polymerisationsgrade umgerechnet, die benötigten $\frac{1}{\nu'}$ -Werte daraus nach dem von *Henrici-Olivé* und *Olivé* entwickelten Verfahren⁹ ermittelt. Für das dazu erforderliche Konstantenverhältnis k_2^2/k_3 wurden die der Beziehung⁹

$$\log k_2^2/k_3 = 4.26 - 2475/T$$

entsprechenden Werte herangezogen, für das Verhältnis von Kombinations- zu Disproportionierungsabbruch ein Wert von 5 angenommen¹⁰.

Ergebnisse

Die für die Polymerisationstemperaturen von 40, 50 und 60° erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 1—3 dargestellt. Abb. 1 bringt eine Auftragung des Quadrates der (Gesamt)-Polymerisationsgeschwindigkeit v_2^2 gegen die Starterkonzentration c_S , entsprechend der Gl. (4a). Hier zeigt sich, daß tatsächlich eine gewisse Abweichung von der durch Gl. (4a) geforderten Linearität besteht. Die Kurven weisen eine leichte Krümmung auf, die für die 40°-Versuche am stärksten ausgeprägt ist.

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

⁸ *G. Meyerhoff*, Z. physik. Chem. [N. F.] **4**, 335 (1955).

⁹ *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. **2**, 496 ff. (1961).

¹⁰ *O. F. Olaj*, *J. W. Breitenbach* und *B. Wolf*, Mh. Chem. **95**, 1646 (1964).

Vor allem aber ist die (mittlere) Neigung der Kurven deutlich geringer als die getrennt aus Versuchen bei hoher Starterkonzentration ermittelten und auf kleine Geschwindigkeiten extrapolierten $K(k_2^2 c_M^2/k_3)$ -Werte⁶ (unterbrochene Linien in Abb. 1). Abb. 2 bringt eine Übersicht über die

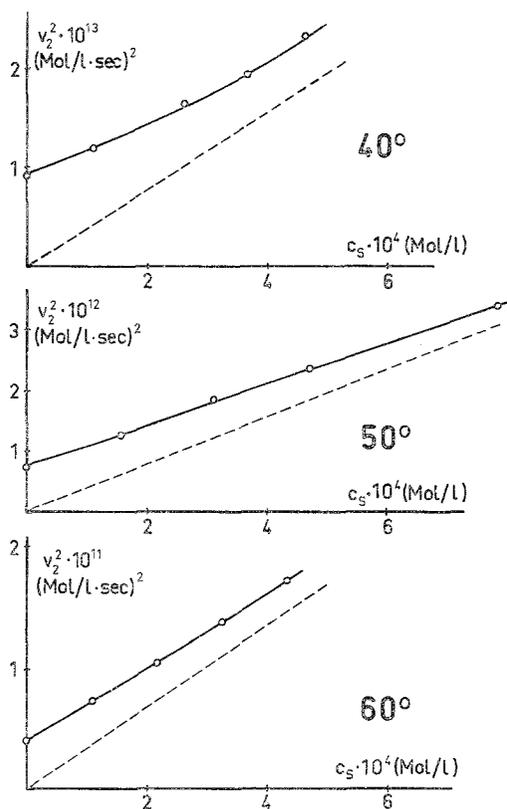


Abb. 1. Quadrat der (Gesamt-)Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol in Abhängigkeit von der Konzentration an zugefügtem Starter (ACN) bei 40, 50 und 60° C. Die unterbrochene Linie entspricht dem zu erwartenden Beitrag des Starterzusatzes zum Quadrat der (Gesamt-)Polymerisationsgeschwindigkeit

Änderung der Viskositätszahlen der Polymeren mit ansteigendem Starterzusatz. Während bei einer Polymerisationstemperatur von 60° C die Viskositätszahl mit steigendem Starterzusatz — den prinzipiellen Erwartungen entsprechend — systematisch absinkt, durchlaufen die Viskositätszahlen bei 40° C bereits ein deutliches, wenn auch flaches Maximum. Dieser Gang findet sich in entsprechender Form auch bei der Umrechnung der Viskositätszahlen in die reziproken mittleren effektiven

Kettenlängen der Radikalketten im Moment ihrer Stabilisierung $\left(\frac{1}{v'}\right)$:
 Diese zeigen, gegen die Polymerisationsgeschwindigkeit aufgetragen,
 bei 60° nur eine Krümmung, der Anstieg der $\frac{1}{v'}$ — v_2 -Kurve ist aber stets

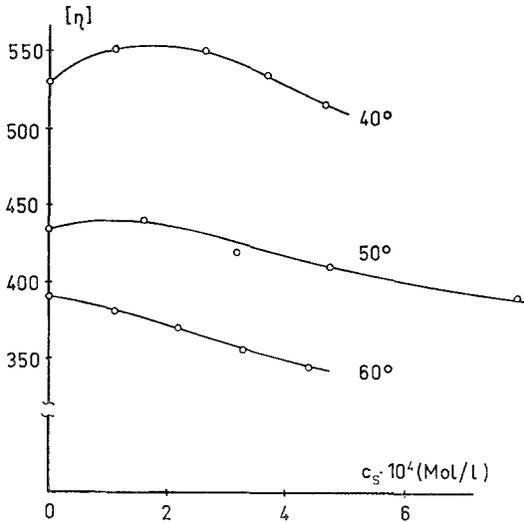


Abb. 2. Viskositätszahlen (ml/g) der gebildeten Polystyrole in Abhängigkeit von der Starterkonzentration bei 40, 50 und 60° C

positiv. Bei 40° C hingegen wird ein kleines Minimum durchlaufen. Die 50°-Versuche nehmen in beiden Darstellungen eine Mittelstellung ein.

An der Obergrenze des untersuchten Bereiches erreichen die $\frac{1}{v'}$ — v_2 -Kurven für alle drei Temperaturen bereits wieder annähernd die durch Gl. (2) geforderte theoretische Neigung $k_3/k_2^2 c_M^2$ (unterbrochene Linie in Abb. 3).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich in dem untersuchten Bereich bei der Styrolpolymerisation tatsächlich signifikante Abweichungen sowohl von Gl. (4a) als auch von Gl. (2) ergeben haben. Das Ausmaß dieser Abweichungen nimmt dabei mit steigender Polymerisationstemperatur ab.

Die thermische Startreaktion

Für die beobachteten Abweichungen von den Gln. (4a) und (2) kommen folgende Ursachen in Frage:

1. Die Gesetze der radikalischen Polymerisationskinetik, d. h. die Gln. (1) und (2) basieren auf der Annahme einer räumlich homogenen statistischen Verteilung der Radikalketten. Da die Radikalbildung in den in Frage kommenden Systemen aber stets paarweise erfolgt, könnte es

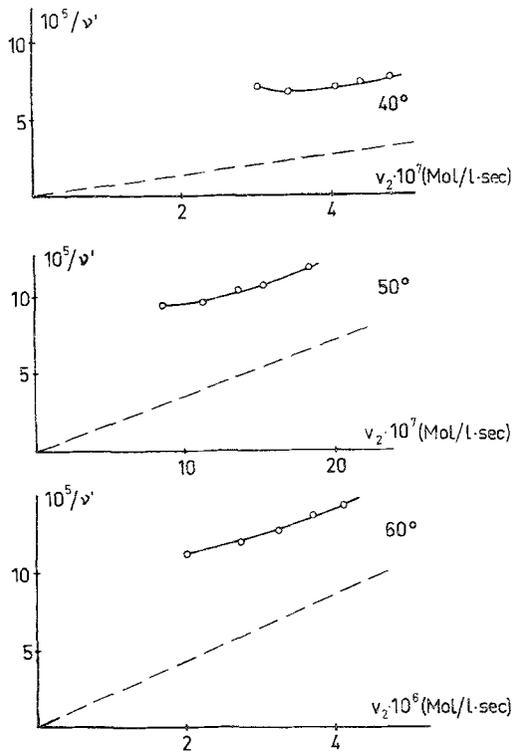


Abb. 3. „Effektive“ reziproke Kettenlängen $\frac{1}{v'}$ von Polystyrol als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit bei 40, 50 und 60° C. Die unterbrochene Linie entspricht dem Beitrag des bimolekularen Abbruchs zwischen zwei Radikalketten

bevorzugt bei niedrigen Radikalbildungsgeschwindigkeiten zu Störungen der räumlichen Homogenität der Radikalverteilung kommen, die zur Folge haben, daß die Gln. (1) und (2) in diesem Bereich nicht mehr erfüllt sind. Da die Radikalbildungsgeschwindigkeiten bei der spontanen Polymerisation vor allem bei niedrigen Temperaturen sehr klein sind, könnte diese allgemeine Erscheinung, die unabhängig vom Weg der Radikalbildung wäre, eine prinzipielle Erklärung für die beobachteten Effekte liefern.

2. Zumindest eines der in der spontanen Startreaktion gebildeten (Primär-)Radikale ist den aus dem Starter entstehenden Radikalen hinsichtlich der Fähigkeit, Monomeres zu addieren und eine Polymerisation einzuleiten, stark unterlegen. Dies hätte zur Folge, daß dieses wenig reaktive Radikal, das bei den geringen Gesamtradikalkonzentrationen der spontanen Polymerisation doch in gewissem Umfang polymerisationsanregend wirken kann, bei höheren Radikalkettenkonzentrationen, wie sie sich bei Starterzusatz einstellen, vorwiegend wachsende Ketten abbricht. Die reaktiveren Starterradikale würden hingegen ihre Fähigkeit, polymerisationsanregend und nicht -abbrechend zu wirken, auch unter diesen Bedingungen im wesentlichen beibehalten. Dieser Abbruch wachsender Ketten durch die Primärprodukte der spontanen Radikalbildungsreaktion stellt zusätzlich zur Monomerübertragung und zum bimolekularen Abbruch zwischen den Radikalketten eine weitere Möglichkeit der Kettenstabilisierung dar, die sich auch auf die Größe bzw. Geschwindigkeitsabhängigkeit des Polymerisationsgrades auswirken muß.

3. Die in der Spontanreaktion gebildeten Radikale sind zwar in ihrer Reaktivität den durch Starterzerfall entstehenden gleichwertig, die Geschwindigkeit ihrer Bildung ist jedoch nicht von der jeweiligen im System herrschenden (Gesamt-)Radikalkettenkonzentration unabhängig. Die Gesamt-Startgeschwindigkeit bei Starterzusatz läßt sich somit nicht mehr durch Addition der aus dem Starterzerfall resultierenden Startgeschwindigkeit und der nach Gl. (1) aus der Geschwindigkeit der Spontanpolymerisation ermittelten Geschwindigkeit des Spontanstarts berechnen, da letztere nur für die Radikalkettenkonzentration der spontanen Polymerisation gilt.

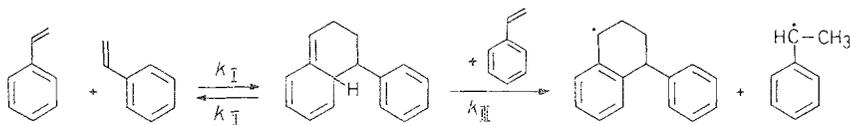
Die erste Möglichkeit konnte auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Wahrscheinlichkeit eines Zwillingsabbruchs, d. h. eines Abbruchs zwischen den ein und demselben Radikalpaar entstammenden Radikalketten ausgeschlossen werden¹¹. Diese beträgt selbst bei den extrem kleinen Radikalkettenkonzentrationen, wie sie bei der Spontanpolymerisation des Styrols bei 40° C vorliegen, nur etwa 10^{-5} . Der Zwillingsabbruch kann somit nicht für eine Komplizierung der kinetischen Verhältnisse bei der spontanen Styrolpolymerisation verantwortlich gemacht werden.

Die Möglichkeiten 2. und 3. lassen sich am besten an Hand des von Mayo¹² für den Mechanismus der spontanen Radikalbildung in Styrol aufgestellten Reaktionsschemas diskutieren, das sich sowohl mit den Ergebnissen von Untersuchungen über die Di- und Trimerenbildung in Styrol bei

¹¹ O. F. Olaj, Makromolek. Chem. **137**, 245 (1970).

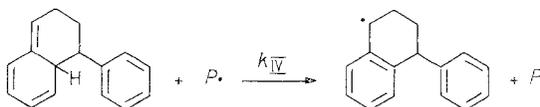
¹² F. R. Mayo, Internat. Sympos. on Macromol. Chem., Moskau 1960, Section II, 11.

höherer Temperatur¹³ als auch mit der Kinetik der spontanen Styrolpolymerisation in inerten Lösungsmitteln¹⁴ sowie mit dem Polymerisationsverhalten kern- und vinylgruppeneuierter Styrole^{14, 15} im Einklang befindet und das deshalb als gesichert angesehen werden kann.



Dieses Schema umfaßt die reversible Bildung eines *Diels—Alder*-Addukts (1-Phenyl-1.2.3.8a-tetrahydronaphthalin) aus zwei Styrolmolekeln (Reaktion I bzw. II), an die sich nach dem Prinzip einer „molekül-induzierten Homolyse“ ein Transfer des tertiären Wasserstoffs in der 8a-Stellung des Addukts an ein drittes Styrolmolekül unter Bildung eines α -Phenäthyl- und eines (4-Phenyl)- α -tetralylradikals anschließt (Reaktion III). Fall 2. läge also vor, wenn nun (mindestens) eines dieser beiden Radikale nur in beschränktem Umfang zur Monomeraddition und damit zur Erzeugung von Radikalketten befähigt ist.

Die dritte Möglichkeit, eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der spontanen Radikalproduktion von der Radikalkettenkonzentration, ist aus diesem einfachen Mechanismus, der sich nur die Erklärung der Radikalbildung zum Ziel gesetzt hat, nicht direkt ableitbar. Das *Diels—Alder*-Addukt stellt jedoch ein äußerst reaktives Gebilde dar, das das ausgezeichnete Wasserstoffatom in 8a-Stellung nicht nur an den sehr „milden“ Wasserstoff-abstraktor Styrol, sondern sicher auch an die zwar in wesentlich geringerer Konzentration vorhandenen, dafür aber bedeutend aggressiveren Polystyrolradikalketten *P*. übertragen kann (Reaktion IV). Diese Reaktion ist dem Typus nach eine Übertragungsreaktion, deren Produkte ein stabiles Polystyrolmolekül *P* und ein (4-Phenyl)- α -tetralylradikal sind, und beeinflusst als solche den Polymerisationsgrad des entstehenden Polymeren.



Sie bedingt einen zusätzlichen Verbrauch des Addukts, der um so stärker ins Gewicht fällt, je größer die stationäre Radikalkettenkonzentration, d. h. die Polymerisationsgeschwindigkeit im System ist. Die Übertragungsreaktion mit dem *Diels—Alder*-Addukt wurde bereits im Zusammenhang mit der bei

¹³ F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1289 (1968); W. G. Brown, Makromolek. Chem. **128**, 130 (1969); D. J. Stein und H. Mosthaf, Angew. Makromolek. Chem. **2**, 39 (1968); K. Kirchner und K. Buchholz, Angew. Makromolek. Chem. **13**, 127 (1970); J. Kurze, D. J. Stein, P. Šimák und R. Kaiser, Angew. Makromolek. Chem. **12**, 25 (1970).

¹⁴ K. Kirchner, Makromolek. Chem. **128**, 150 (1969).

¹⁵ W. A. Pryor, R. W. Henderson, R. A. Patsiga und N. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1199 (1966); K. Kirchner, Makromolek. Chem. **96**, 179 (1966); K. R. Kopecky und S. Evani, Canad. J. Chem. **47**, 4049 (1969).

der o-Chlorstyrolpolymerisation auftretenden Polymerisationsgrad-Anomalie diskutiert, für die sie eine befriedigende Erklärung liefert⁵. Auf diesem Weg wird die Geschwindigkeit der spontanen Radikalbildung durch die Radikal-kettenkonzentration im Sinne der dritten angeführten Möglichkeit beein-flußt.

Kinetische Ansätze und ihre Überprüfung

Die Ausdehnung des Stationaritätsprinzips auf Primärradikale und das *Diels—Alder*-Addukt* ergibt für die speziell mit dem Spontanstart in Verbindung stehenden Beiträge

$$v_{1,sp} \equiv v_{1,total} - Kc_S \text{ bzw. } \Delta \frac{1}{v'} \equiv \frac{1}{v'} - C_M - (k_3/k_2^2 c_M^2) v_2$$

die folgenden Zusammenhänge:

Bildung eines reaktiven und eines wenig reaktiven Radikals beim Spontanstart (Fall 2):

$$v_{1,sp} = \frac{k_I k_{III} c_M^3}{k_{II} + k_{III} c_M} \left(1 + \frac{k_5}{k_1 k_2 c_M^2} v_2 \right)^{-1} = \frac{1}{a + b v_2} \quad (5)$$

$$\Delta \frac{1}{v'} = \frac{k_I k_{III} c_M^3}{k_{II} + k_{III} c_M} \left(\frac{k_1 k_2}{k_5} c_M^2 + v_2 \right)^{-1} = \frac{A}{a + b v_2} \quad (6)$$

k_5 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbruch von Radikalketten durch das träge Primärradikal; k_1 = Geschwindigkeitskonstante für die Monomeraddition an das träge Primärradikal; a , b , A = Zusammenfassungen von geschwindigkeitsunabhängigen Größen.

Übertragung mit dem *Diels—Alder*-Addukt (Fall 3):

$$v_{1,sp} = \frac{k_I k_{III} c_M^4}{k_{II} c_M + k_{III} c_M^2 + C_D v_2} = \frac{1}{a' + b' v_2} \quad (7)$$

$$\Delta \frac{1}{v'} = \frac{C_D k_I c_M^2}{k_{II} c_M + k_{III} c_M^2 + C_D v_2} = \frac{A'}{a' + b' v_2} \quad (8)$$

$C_D = k_{IV}/k_2$ = Übertragungskonstante des *Diels—Alder*-Addukts; a' , b' , A' = Zusammenfassungen von geschwindigkeitsunabhängigen Größen.

Die Beziehungen für $v_{1,sp}$ und $\Delta \frac{1}{v'}$, die für beide Fälle dieselbe all-gemeine Gestalt besitzen, stehen tatsächlich qualitativ mit den gefundenen Effekten im Einklang. Ihnen zufolge nehmen sowohl $v_{1,sp}$ als auch $\Delta \frac{1}{v'}$, die der jeweiligen Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 entsprechend einen

* Bezüglich einer hochreaktiven Substanz wie des *Diels—Alder*-Addukts wird sich ebenfalls nach einer bestimmten Anlaufzeit asymptotisch eine stationäre Konzentration einstellen.

Beitrag zu $v_{1, \text{total}}$ bzw. $\frac{1}{v}$ leisten, mit steigendem v_2 ab und verschwinden bei unendlich großem v_2 .

Da die Gln. (5) und (7) bzw. (6) und (8) dieselbe allgemeine Form haben, kann eine Analyse des Kurvenverlaufs keine Entscheidung zwischen den beiden Fällen herbeiführen. Fall 2 läßt sich jedoch auf verhältnismäßig einfache Weise ausschließen, wenn man die aufgetretenen Effekte in Beziehung zu den Primärradikalabbruchsverhältnissen k_5/k_1k_2 der nach dem *Mayo*-Schema (Reaktionen I—II) in Frage kommenden Radikale setzt: Damit in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich, d. h. bei Erhöhung von v_2 auf das 2—3fache von $v_{2, sp}$ eine nennenswerte Änderung von $v_{1, sp}$ bzw. $\Delta \frac{1}{v}$ eintreten kann, muß $(k_5/k_1k_2)(v_{2, sp}/c_M^2)$, d. h. $bv_{2, sp}/a$ möglichst groß gegen 1 oder doch zumindest vergleichbar mit 1 sein. Es wären also k_5/k_1k_2 -Werte mindestens der Größenordnung 10^{10} Mol sec/l (bei 40°) bzw. 10^9 (bei 60°) erforderlich, wenn ein wirksames Eingreifen der Primärradikale in die Geschehnisse der spontanen Polymerisation vorliegen soll. Die k_5/k_1k_2 -Werte des einen in Frage kommenden Radikals ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$) waren bereits bekannt⁶; sie sind zwar relativ groß, $bv_{2, sp}/a$ erreicht aber lediglich Werte von 6 bis $7 \cdot 10^{-3}$, ist also ausgesprochen klein gegen 1. Ähnliches gilt auch für das α -Tetraalylradikal, das in Ermangelung einer geeigneten, (4-Phenyl)- α -tetraalylradikale liefernden Substanz untersucht wurde und dessen k_5/k_1k_2 -Werte $7.25 \cdot 10^5$ bei 40° bzw. $9.0 \cdot 10^4$ Mol sec/l bei 60° betragen. Das α -Tetraalylradikal ist somit sogar noch etwas reaktiver als das α -Phenäthylradikal¹⁶. Primärradikale mit k_5/k_1k_2 -Werten von 10^9 bis 10^{10} (je nach Temperatur) müßten sich allen Erwartungen zufolge im Typus prinzipiell von den nach dem *Mayo*-Mechanismus sich bildenden Radikalen vom Benzyl-Typ unterscheiden und zumindest den Charakter von Diphenylmethylradikalen besitzen. Die kritische Untersuchung der bei höheren Temperaturen entstehenden niedermolekularen Produkte¹³, in denen auch die Rekombinationsprodukte der paarweise in der Spontanreaktion gebildeten Primärradikale enthalten sind, liefern jedoch keinerlei Anhaltspunkt für das Auftreten solcher Radikale, so daß sich der Fall 2 unter Zugrundelegung der von *Mayo* vorgeschlagenen Radikalbildungsweise einwandfrei ausschließen läßt. Dies gilt in analoger Weise auch für alle anderen Varianten des Falles 2 (z. B. Bildung zweier reaktionsträger Radikale) und für alle Kombinationen der Fälle 2 und 3 [z. B. Primärradikalabbruch durch das (4-Phenyl)- α -tetraalylradikal, das nicht nur direkt durch spontane Radikalbildung, sondern auch durch eine Übertragungsreaktion zwischen Radikalkette und *Diels—Alder*-Addukt entstehen kann].

Hingegen läßt sich aus Angaben über die Änderung des Polymerisationsgrades mit der Zeit¹⁷ in der extremen Anfangsphase der spontanen Styrolpolymerisation bei 50° abschätzen, daß — Gültigkeit des einfachen *Mayo*-Schemas vorausgesetzt — $(k_{II} + k_{III}c_M)$ von der Größenordnung 10^{-5} sec⁻¹ ist. Dies hätte zur Folge, daß eine Übertragungskonstante C_D des Addukts von etwa 100 genügen würde, um den Ausdruck

¹⁶ O. F. Olaj und Ch. Woditsch, bisher unveröffentlichte Arbeiten.

¹⁷ G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromolek. Chem. **53**, 122 (1962).

$C_D v_2 / (k_{II} c_M + k_{III} c_M^2)$ mit 1 vergleichbar zu machen. Ein solcher Wert ist zwar für eine normale C—H-Bindung sehr hoch, läge aber angesichts der speziellen Struktur des Addukts mit seinem angulären Wasserstoff an einem in Nachbarschaft zu einem offenkettigen Triensystem stehenden tertiären Kohlenstoff durchaus im Bereich des Möglichen.

Die Gültigkeit der Gl. (7) läßt sich quantitativ auf folgendem Weg überprüfen: Zunächst ist v_1 in Gl. (4) mit $v_{1,sp}$ [Gl. (7)] zu identifizieren. Der zur Berechnung von $v_{1,sp}$ notwendige Faktor $K \cdot k_2^2 c_M^2 / k_3$ wurde einer getrennt durchgeführten Untersuchung über den Primärradikalabbruch durch die aus *ACN* entstandenen Starterradikale bei der Styrolpolymerisation entnommen⁶. Er beträgt (extrapoliert auf Anfangsbedingungen) $3.96 \cdot 10^{-10}$ (Mol Liter⁻¹ sec⁻²) für 40° bzw. $3.34 \cdot 10^{-8}$ für 60°. Durch Interpolation läßt sich daraus für 50° ein Wert von $3.88 \cdot 10^{-9}$ (Mol Liter⁻¹ sec⁻²) ermitteln. Diese „Proportionalitätskonstante“ ändert sich in dem hier in Frage kommenden kleinen Geschwindigkeitsbereich als Folge des Primärradikalabbruchs nur ganz geringfügig, so daß der Einfluß der variierenden Radikalkettenkonzentration auf den Faktor $K \cdot k_2^2 c_M^2 / k_3$ vernachlässigt werden kann. Bezeichnet man den Beitrag der Spontanpolymerisation zum Quadrat der Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit v_2 mit $\Delta v_2^2 (\equiv v_2^2 - K_{CS} k_2^2 c_M^2 / k_3)$, so ergibt sich durch Kombination der Gln. (4a) und (7) nach algebraischer Umformung

$$\frac{v_{2,sp}^2}{\Delta v_2^2} - 1 = \frac{b v_{2,sp} / k_2 c_M}{a + (b v_{2,sp} / k_2 c_M)} \left(\frac{v_2}{v_{2,sp}} - 1 \right). \quad (9)$$

Demgemäß sollte die Auftragung von $[(v_{2,sp}^2 / \Delta v_2^2) - 1] \equiv y$ gegen $[(v_2 / v_{2,sp}) - 1] \equiv x$ eine durch den Ursprung gehende Gerade ergeben, deren Steigung den Anteil der Übertragungsreaktion zwischen Radikalketten und Addukt am Gesamtverbrauch des Addukts angibt, wie sie im stationären Fall bei der Spontanpolymerisation vorliegt. Aus diesem Grund sind lediglich Steigungen kleiner als 1 sinnvoll. Diese Auftragungen sind in Abb. 4 für die Polymerisationstemperaturen von 40° und 60° C ausgeführt. Obwohl die Genauigkeit der Positionen der einzelnen Punkte durch die mehrfachen Differenz- und Verhältnisbildungen nicht sehr groß ist, läßt sich erkennen, daß

1. Gl. (9) nicht erfüllt zu sein scheint; es deutet sich eine Aufwärtskrümmung mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit an,

2. die Kurven um so höher liegen, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist und

3. die einer Temperatur von 40° entsprechenden Punkte sich nicht mehr im physikalisch sinnvollen Bereich unterhalb der 45°-Geraden befinden.

Daraus muß geschlossen werden, daß selbst das um die Reaktion IV erweiterte Reaktionsschema noch immer unvollständig ist und noch andere Reaktionsmöglichkeiten des *Diels—Alder*-Addukts zu berücksichtigen sind. Diese Folgerung wird auch durch die Analyse der $\frac{1}{v'}$ — v_2 -Kurven gestützt. Die Größe $\Delta \frac{1}{v'}$ läßt sich zwar nicht unmittelbar

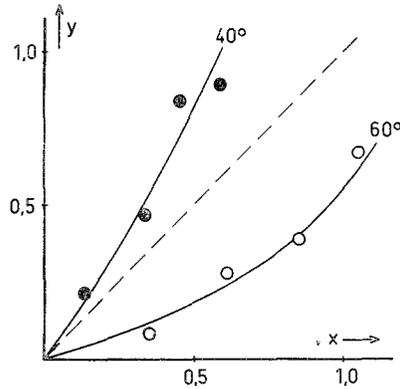


Abb. 4. Auftragung von $\left(\frac{v_{2,sp}^2}{\Delta v_2^2} - 1\right) \equiv y$ gegen $\left(\frac{v_2}{v_{2,sp}} - 1\right) \equiv x$ gemäß Gl. (9) für die Ergebnisse der Styrolpolymerisation bei 40° (●) und bei 60° C (○). Gemäß dieser Gleichung sind nur solche Punkte physikalisch sinnvoll, die zwischen $y = 0$ und der unterbrochenen Geraden $y = x$ liegen

aus den experimentellen $\frac{1}{v'}$ -Werten errechnen, da wohl der Term $(k_3/k_2^2 c_M^2) v_2$, nicht aber die „wahre“ Monomerübertragungskonstante C_M bekannt ist. Aus der Länge der in den allerersten Phasen der Spontanpolymerisation gebildeten Ketten^{7, 17, 18} bzw. aus den bei der Emulsionspolymerisation auftretenden Kettenlängen^{19, 20} (in beiden Fällen liegt offenbar nur eine minimale Konzentration des Addukts vor; die Kettenlängen sind unter diesen Bedingungen tatsächlich vorwiegend durch die „wahre“ Monomerübertragung und nicht durch Reaktionen mit dem Addukt bestimmt, die eine Monomerübertragung nur vortäuschen) ergibt sich, daß C_M nur einen Bruchteil (etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$) des für die Spontanpolymerisation charakteristischen $\frac{1}{v'}$ -Werts ausmacht. Somit

¹⁸ A. Lebovits und W. C. Teach, J. Polymer Sci. 47, 527 (1961).

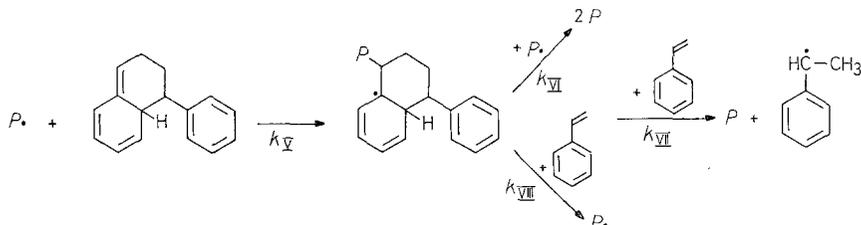
¹⁹ O. Weizmann, Dissertation, Univ. Wien 1962.

²⁰ K. Kuchner, Dissertation, Univ. Wien 1964.

sollte $\Delta \frac{1}{v'}$ gemäß Gl. (8) nahezu denselben starken Gang in Abhängigkeit von der Polymerisationsgeschwindigkeit zeigen wie Δv_2^2 . Dies ist jedoch — wie aus einem Vergleich der Abb. 1 und 3 ersichtlich — bei weitem nicht der Fall.

Copolymerisation mit dem *Diels—Alder*-Addukt

Die Tatsache, daß auch das um die Reaktion IV erweiterte *Mayo*-Schema zu keiner vollkommen quantitativen Erklärung der Versuchsergebnisse führt, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß eine Reaktion unberücksichtigt geblieben ist, die die Geschwindigkeiten stärker beeinflusst als die Polymerisationsgrade. Eine solche Reaktion des *Diels—Alder*-Addukts, die dieses Kriterium erfüllen würde, stellt die Copolymerisation des Addukts mit ihren Folgereaktionen dar.



Sie führt zu einem sicher sehr reaktionsträgen Dienylradikal mit einem angularen Wasserstoff (Reaktion V). Dieses kann a) den angularen Wasserstoff unter Bildung zweier stabiler Polymermoleküle P an eine Radikalkette übertragen (Reaktion VI; dies entspricht einem Disproportionierungsabbruch), b) den angularen Wasserstoff an ein Monomermolekül übertragen (Reaktion VII; diese Reaktion entspricht zusammen mit der Reaktion V einer Übertragungsreaktion zwischen dem Addukt und einer Radikalkette) oder c) durch Monomeraddition die Radikalkette $P\cdot$ regenerieren (Reaktion VIII). In ihrer Gesamtheit betrachtet, besitzt diese Gruppe von Reaktionen die Eigenschaften einer verzögernden („degradative“) Copolymerisation, da wegen der Bildung eines nur zu langsamer Monomeraddition befähigten, reaktionsträgen Polymerradikals die Abbruchwahrscheinlichkeit erhöht wird.

Tatsächlich ist eine derartige Copolymerisationsreaktion keineswegs unwahrscheinlich. Schon einfache konjugierte Diene wie Butadien oder Isopren besitzen bei der Copolymerisation mit Styrol (Monomeres 1) Copolymerisationsparameter r_1 ($\cong k_2/k_V$), die wesentlich kleiner als 1 (0.2—0.7) sind²¹. Demzufolge werden diese Verbindungen, wenn sie in kleiner Konzen-

²¹ J. Brandrup und E. H. Immergut (Eds.), Polymer Handbook, II, 224 ff., 320 ff., Interscience, New York-London-Sydney 1966.

tration im System vorhanden sind, etwa 1.5- bis 5mal häufiger in das Polymere eingebaut, als sie im Monomerenmisch vorhanden sind. Für ein Comonomeres von der Art des *Diels—Alder*-Addukts ist wahrscheinlich auf Grund seiner besonderen Struktur eine Verstärkung dieser Tendenz zu erwarten.

Aus dem durch die Reaktionen V—VIII ergänzten Reaktionsschema erhält man nach Einführung einer Stationaritätsbedingung für das durch Copolymerisation entstehende Radikal an Stelle der Gln. (7) und (8)

$$\Delta v_2^2 = c_D \frac{k_2^2 c_M^2}{k_3} \left(k_{\text{III}} c_M - 2 \frac{C_V C_{\text{VI}} (v_2/c_M)^2}{C_{\text{VI}} (v_2/c_M) + (k_{\text{VII}} + k_{\text{VIII}}) c_M} \right) \quad (10)$$

$$\Delta \frac{1}{\bar{v}} = \frac{c_D}{c_M} \left(C_{\text{IV}} + \frac{2 C_{\text{VI}} (v_2/c_M) + k_{\text{VII}} c_M}{(k_{\text{VII}} + k_{\text{VIII}}) c_M + C_{\text{VI}} (v_2/c_M)} C_V \right). \quad (11)$$

Hierin ist

$$c_D = k_{\text{I}} c_M^2 / (k_{\text{II}} + k_{\text{III}} c_M + [C_{\text{IV}} + C_V] v_2/c_M) \quad (11a)$$

die stationäre Konzentration des *Diels—Alder*-Addukts, C_V und C_{VI} die auf die Wachstumskonstante k_2 bezogenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen V und VI ($= k_V/k_2$ bzw. k_{VI}/k_2). Die Gln. (10) und (11) sind zwar im Typus den Gln. (7) und (8) sehr ähnlich; der wesentliche Unterschied gegenüber diesen besteht aber darin, daß die Copolymerisationsreaktion (Reaktion V) nicht nur zusätzlich Addukt verbraucht (wodurch sich wie bei der Übertragungsreaktion [Reaktion IV] eine Verkleinerung der stationären Adduktkonzentration c_D und damit der Geschwindigkeit der spontanen Radikalbildung ergibt), sondern auch ein Produkt liefert, das — eventuell sogar bevorzugt — mit Radikalketten Abbruchsreaktionen eingehen kann. Auf diesem Weg führt die Copolymerisation zu einer direkten Verkleinerung der stationären Radikalkettenkonzentration und somit zu einer weiteren Abweichung von Gl. (4a). Dies wird besonders deutlich, wenn man das asymptotische Verhalten der Gl. (10) für große Polymerisationsgeschwindigkeiten betrachtet

$$\Delta v_2^2 = v_2^2 - K (k_2^2 c_M^2 / k_3) c_S = -k_{\text{I}} c_M^2 \frac{k_2^2 c_M^2}{k_3} \frac{2 C_V}{C_{\text{VI}} + C_V} \quad (12)$$

(für großes v_2)

[$\Delta \frac{1}{\bar{v}}$ geht hingegen auch hier wieder für große Geschwindigkeiten gegen 0, so daß als Grenzfall wieder Gl. (2) resultiert.] Im Gegensatz zu dem nur durch Reaktion IV erweiterten Reaktionsschema, für das die Asymptote für hohes v_2 in einer $v_2^2 - c_S$ -Darstellung durch den Koordinatenursprung geht, besitzt die Asymptote hier gemäß Gl. (12) einen negativen

Ordinatenabschnitt. Demzufolge entspricht die experimentell beobachtete Änderung von Δv_2^2 einer viel kleineren Variation der Adduktkonzentration, als aus dem nur um Reaktion IV erweiterten *Mayo*-Schema folgen würde. Somit werden auch die bei einer Polymerisationstemperatur von 40° aufgetretenen zu großen Effekte nunmehr verständlich und erscheinen physikalisch sinnvoll.

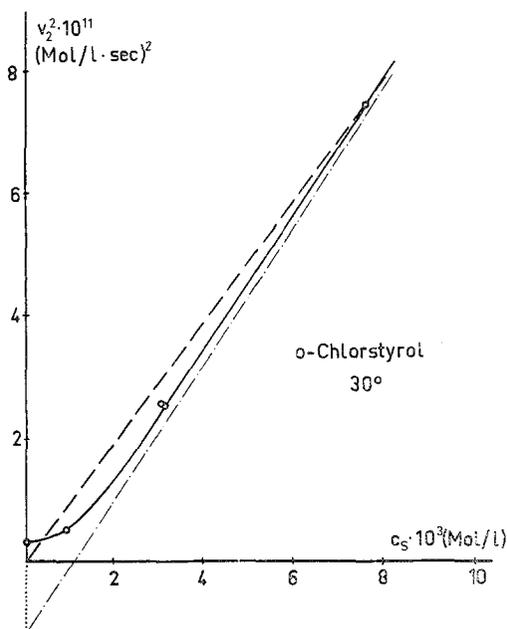


Abb. 5. Quadrat der (Gesamt-)Polymerisationsgeschwindigkeit von *o*-Chlorstyrol in Abhängigkeit von der Starterkonzentration (Azobisisobuttersäurenitril) bei 30° C. Die unterbrochene Linie entspricht dem zu erwartenden Beitrag des Starterzusatzes zum Quadrat der Polymerisationsgeschwindigkeit, die strichpunktierte Linie einer (geschätzten) Asymptote mit negativem Ordinatenabschnitt nach Gl. (12)

Derartige Asymptoten mit negativem Ordinatenabschnitt in v_2^2 — c_S -Diagrammen lassen sich bei der Polymerisation verschiedener *o*-halogensubstituierter Styrole, z. B. *o*-Chlorstyrol, deutlich erkennen. Führt man die in ⁵ angegebenen Versuche zur Polymerisationsanregung mit Azoisobuttersäurenitril bei 30° mit noch kleineren Starterkonzentrationen durch, so liegen die Meßpunkte im v_2^2 — c_S -Diagramm in einem breiten c_S -Bereich unterhalb der mit der Steigung $K(k_2^2 c_M^2 / k_3)$ durch den Ursprung gelegten Geraden (unterbrochene Linie), die dem Verhalten bei mittleren und hohen Starterkonzentrationen entspricht (Abb. 5).

Das entwickelte vollständige Reaktionsschema (Reaktionen I—VIII) steht auch mit dem beobachteten, verhältnismäßig geringen Gang der reziproken Kettenlängen $\frac{1}{\bar{v}}$ mit der Polymerisationsgeschwindigkeit im Einklang. Dieser läßt sich so verstehen, daß zwar die Bedingung $(k_{IV} + k_V)c_{RK} \gg (k_{II} + k_{III})c_M$ bei der Radikalkettenkonzentration der spontanen Polymerisation nicht erfüllt ist, hingegen das durch Copolymerisation mit dem Addukt entstehende Polymerradikal unter diesen Bedingungen nahezu ausschließlich abbruchswirksam ist $(k_{VI}c_{RK} \gg [k_{VII} + k_{VIII}]c_M)$. In diesem Fall sind die reziproken effektiven Kettenlängen $\frac{1}{\bar{v}}$ schon bei verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeiten durch die Beziehung

$$\frac{1}{\bar{v}} = C_M + \frac{c_D}{c_M}(C_{IV} + 2 C_V) + \frac{k_3}{k_2^2 c_M^2} v_2 \quad (13)$$

(für mäßig hohes v_2)

gegeben, von der aus sich die weitere Annäherung an die endgültige Asymptote bei sehr hohen Geschwindigkeiten, die mit Gl. (2) identisch ist, nur verhältnismäßig langsam mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit vollzieht. Dieser Umstand ist dafür verantwortlich, daß der zweite Term in Gl. (13), dessen geringe, auf der Variation von c_D mit v_2 beruhende Geschwindigkeitsabhängigkeit zugegebenermaßen nicht leicht erkennbar ist, in der überwiegenden Mehrzahl der früher durchgeführten Untersuchungen der Monomerübertragung zugerechnet wurde. Dadurch sind die in der Literatur verzeichneten Monomerübertragungskonstanten des Styrols viel zu hoch.

Abschätzung der Größenverhältnisse

Die komplette kinetische Analyse der Gln. (10) und (11) ist ungemein schwierig. Sie erscheint allerdings auch wenig sinnvoll, da sie angesichts der erforderlichen zahlreichen Verhältnis- und Differenzbildungen unerfüllbar hohe Ansprüche an die Genauigkeit der experimentellen Daten stellen würde. Hingegen läßt sich eine grobe Abschätzung der Größenverhältnisse der am spontanen Start beteiligten Reaktionen durchführen, wenn man zur Auftrennung der beiden maßgebenden Effekte — verzögernde Copolymerisation einerseits und Adduktverbrauch durch die Reaktionen IV und V andererseits — annimmt, daß im untersuchten v_2 -Bereich die Reaktion V quantitativ zum Kettenabbruch führt, während sich die Änderung der Adduktkonzentration* vernachlässigen läßt.

* Die zweite Bedingung ist allerdings — besonders bei niedrigen Polymerisationstemperaturen — nur sehr schlecht erfüllt.

Unter diesen Bedingungen geht die Gl. (10) über in

$$\Delta v_2^2 \equiv v_2^2 - K(k_2^2 c_M^2 / k_3) c_S = (k_2^2 c_M^2 / k_3) \left(k_{III} c_D c_M - 2 C_V \frac{c_D}{c_M} v_2 \right) \quad (14)$$

(für mäßig hohes v_2)

Eine Auftragung von Δv_2^2 gegen v_2 sollte daher ($c_D \approx \text{const.}$ vorausgesetzt) eine Gerade der Steigung $2(k_2^2 c_M^2 / k_3) C_V (c_D / c_M)$ ergeben. Abb. 6 zeigt, daß bei allen drei Versuchstemperaturen in dieser Auftragung nur

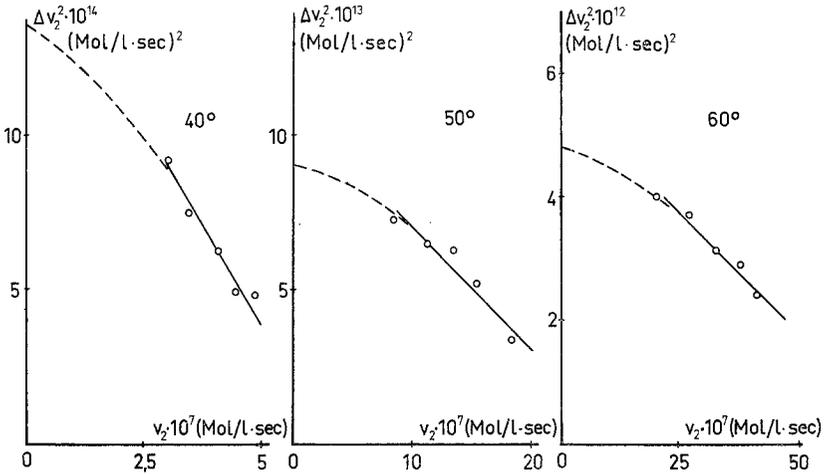


Abb. 6. Auftragung von Δv_2^2 gegen v_2 gemäß Gl. (14) für die Polymerisation von Styrol bei 40, 50 und 60° C. Unterbrochene Kurve: Geschätzter Verlauf im hypothetischen Bereich zwischen $v_2 = 0$ und $v_2 = v_{2,sp}$

verhältnismäßig geringe Krümmungen auftreten, die sowohl von einer Variation von c_D mit v_2 als auch einem geringen Einfluß der Reaktionen VII und VIII herrühren können, wobei ersteres wahrscheinlich eine Vergrößerung, letzteres eine Verkleinerung der Kurvenneigung gegenüber Gl. (14) zur Folge hätte. Nimmt man in erster Näherung an, daß die beiden Effekte einander kompensieren, und zieht die mittlere Steigung der Kurven heran, so ergibt sich für den Ausdruck $2 C_V (c_D / c_M)$ für alle drei Temperaturen ein Wert um $1.5 \cdot 10^{-5}$.

Schätzt man andererseits aus den maximalen Polymerisationsgraden, die bei der Emulsionspolymerisation^{19, 20} oder in der Primärphase der spontanen Polymerisation⁷ auftreten, die „wahren“ Monomerübertragungskonstanten ab (60°: $C_M = 1.7 \cdot 10^{-5}$, 50°: $C_M = 1.5 \cdot 10^{-5}$, 40°: $C_M = 1.3 \cdot 10^{-5}$) und errechnet mit Hilfe dieser C_M -Werte sowie der bekannten Werte für die Größen $k_3/k_2^2 c_M^2$ gemäß der Gleichung

$\Delta \frac{1}{v'} \equiv \frac{1}{v'} - C_M - \left(\frac{k_3}{k_2^2 c_M^2} \right) v_2$ die jeweiligen $\Delta \frac{1}{v'}$ -Werte, so liefert die Steigung einer Auftragung $\left(\Delta \frac{1}{v'} \right)^{-1}$ gegen v_2 gemäß der aus den Gln. (13) und (11a) folgenden Beziehung

$$\left(\Delta \frac{1}{v'} \right)^{-1} = \frac{k_{II} + k_{III} c_M}{k_I c_M (C_{IV} + 2 C_V)} + \frac{C_{IV} + C_V}{C_{IV} + 2 C_V} \frac{v_2}{k_I c_M^2} \quad (15)$$

eine Information über die Geschwindigkeit der Adduktbildung $k_I c_M^2$. Durch eine Extrapolation der $\Delta v_2^2 - v_2$ -Kurven auf $v_2 = 0$ [$(\Delta v_2^2)_{v_2=0} = (k_2^2 c_M^2 / k_3) k_{III} c_M (c_D)_{v_2=0}$] in Abb. 6 erhält man schließlich noch einen groben Schätzwert für die Geschwindigkeit des durch die Reaktionen IV und V ungestörten spontanen Starts durch Wasserstofftransfer vom Addukt an das Monomere. Mit Hilfe dieser Informationen ist eine approximative Auftrennung in die Geschwindigkeiten der für den

Tabelle 1. Übersicht über die Größenordnungen der für den Spontanstart der Styroipolymerisation wichtigen Teilreaktionen bei der der Spontanpolymerisation entsprechenden Radikalkettenkonzentration

(Alle Angaben in den Einheiten Mol/l · sec)

	40°	50°	60°
v_I (Gl. 1)	$5.63 \cdot 10^{-12}$	$2.58 \cdot 10^{-11}$	$0.86 \cdot 10^{-10}$
v_{II}	$18 \cdot 10^{-12}$	$11 \cdot 10^{-11}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$
v_{III}	$2 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$0.7 \cdot 10^{-10}$
$(v_{III})_{v_2=0}$	$8.3 \cdot 10^{-12}$	$3.2 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
v_{IV}	$7.5 \cdot 10^{-12}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$0.75 \cdot 10^{-10}$
v_V	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$0.6 \cdot 10^{-11}$	$0.15 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 2. Übersicht über die Größenordnungen der Beiträge der einzelnen Teilreaktionen zur reziproken effektiven Kettenlänge $\left(\frac{1}{v'} \right)_{v_2, sp}$ des sich bei der Spontanpolymerisation bildenden Polystyrols

	40°	50°	60°
C_M	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$C_{IV} \cdot (c_D/c_M)$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$
$2 C_V \cdot (c_D/c_M)$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
$(k_3/k_2^2 c_M^2) v_2, sp$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$
$\left(\frac{1}{v'} \right)_{v_2, sp}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$11.2 \cdot 10^{-5}$

spontanen Start bedeutsamen Teilreaktionen möglich. Ebenso gelingt eine ungefähre Klassifizierung der Beiträge der einzelnen Reaktionen zur reziproken effektiven Kettenlänge $\frac{1}{\nu'}$ des sich spontan bildenden Polystyrols. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Aufgliederung sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Polymerisation bei höheren Temperaturen

Aus der Analyse dieser Daten geht eindeutig hervor, daß die Geschwindigkeiten der „Störreaktionen“ (Reaktionen IV und V) mit steigender Temperatur relativ zur effektiven Geschwindigkeit des Spontanstarts v_1 [berechnet nach Gl. (1)] oder auch der hypothetischen Geschwindigkeit des durch Radikalketten ungestörten Spontanstarts $(v_{III})_{v_2=0}$ mit steigender Temperatur deutlich abnehmen. Aus ihnen läßt sich voraussagen, daß bei einer Polymerisationstemperatur von 100° C $(v_{III})_{v_2=0}$ nur mehr um etwa 5% von v_1 abweichen und v_V lediglich 3.5% von v_1 betragen wird. Die mit der Copolymerisationsreaktion des *Diels—Alder*-Addukts (Reaktion V) verknüpften Verzögerungseffekte und auch der Einfluß der beiden adduktverbrauchenden Störreaktionen (Reaktionen IV und V) auf die Polymerisationscharakteristik dürften somit bei höheren Polymerisationstemperaturen (etwa 100° C) experimentell nicht mehr erfaßbar sein.

Damit werden auch die Ergebnisse verständlich, die *Kirchner*¹⁴ bei der Verfolgung der Spontanpolymerisation bei 100° C unter Variation der Monomerkonzentration durch inerte Lösungsmittel in einem c_M -Bereich von etwa 0,1—8 Mol/l erhielt. Seine Daten lassen sich innerhalb der Fehlerbreite in Form einer linearen Beziehung zwischen c_M^5/v_2^2 und c_M darstellen, die nicht durch den Koordinatenursprung geht, sondern einen kleinen, positiven Ordinatenabschnitt liefert. Formt man Gl. (14) unter Substitution für c_D nach Gl. (11a) und für $c_S = 0$ entsprechend dieser Auftragsweise um, so folgt

$$\frac{c_M^5 k_2^2}{v_2^2 k_3} = \frac{k_{II}}{k_I(k_{III} + 2C_V[v_2/c_M^2])} + \frac{k_{III} + (C_{IV} + C_V)(v_2/c_M^2)}{k_I(k_{III} + 2C_V[v_2/c_M^2])} c_M. \quad (16)$$

Nun ist aber 1. v_2/c_M^2 über weite Konzentrationsbereiche konstant (die spontane Polymerisation verläuft weitgehend nach zweiter Ordnung bezüglich des Monomeren; lediglich bei ganz kleiner Monomerkonzentration kommt es entsprechend dem endlichen Ordinatenabschnitt in der gewählten Auftragsweise zu Abweichungen davon); 2. wird bei 100° $k_{III}c_M^2$ etwa das Zehnfache von $2C_Vv_2$ betragen und 3. dürfte, da C_{IV} noch immer von derselben Größenordnung wie C_V sein sollte, eine weitgehende Kompensation des Geschwindigkeitseinflusses in Zähler und

Nenner des Koeffizienten von c_M erfolgen. Die unter 1. und 2. genannten Überlegungen gelten ebenso für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des ersten Gliedes, das seinen Wert nach dem zuvor Gesagten maximal um 10% ändern kann. Eine solche Änderung würde aber angesichts der Kleinheit des von *Kirchner* erhaltenen Ordinatenabschnitts auf jeden Fall in der experimentellen Unsicherheit untergehen. Somit sind nach dem in dieser Arbeit entwickelten Konzept keine faßbaren Abweichungen von einer Linearität der *Kirchnerschen* Darstellung zu erwarten. Darüber hinaus läßt es die geringe Empfindlichkeit dieser Auftragungsweise dem Einfluß der Reaktion V gegenüber äußerst zweifelhaft erscheinen, ob die Messung der Geschwindigkeit der Spontanpolymerisation von Styrol unter Variation der Monomerkonzentration selbst dann einen Einblick in die Reaktionsmöglichkeiten des *Diels—Alder*-Addukts zu vermitteln vermag, wenn wie bei niedrigeren Temperaturen die Bedingung $k_{III}c_M \gg k_{VCRK}$ nicht mehr erfüllt ist. Dazu sind offenbar einzig und allein Messungen von der Art der hier in dieser Arbeit vorgenommenen in der Lage.

Anfangspolymere und Emulsionspolymerisation

Mit dem hier entwickelten Konzept, das die beobachteten Abweichungen von der Linearität der Beziehungen (2) und (4a) durch eine verzögernde Copolymerisation bzw. eine Übertragungsreaktion zwischen den Polystyrolradikalketten und dem *Diels—Alder*-Addukt erklärt, stehen auch zwei z. T. bereits erwähnte Begleiterscheinungen der Styrolpolymerisation in Einklang, deren Erklärung auf anderer Grundlage praktisch unmöglich ist:

1. Die Bildung wesentlich höhermolekularer Polymerisate in den Anfangsphasen der spontanen Polymerisation^{7, 17, 18}, die sich bei Umsätzen unter 2% im Polymerisationsgrad des Gesamtpolymeren bemerkbar macht.

2. Die Entstehung ebenfalls wesentlich langkettigerer Polymerisate als bei der spontanen Polymerisation (bei 50° C bis zu $[\eta]$ -Werten von 1900)²⁰, wenn die Polymerisation in Emulsion durchgeführt wird.

Beides sollte in dem beobachteten Ausmaß unmöglich sein, wenn der Kehrwert der entsprechend Gl. (2) gemäß

$$C_M = \left(\frac{1}{v} \right)_{v_2, sp} - (k_3/k_2^2 c_M^2)_{v_2, sp}$$

berechneten Monomerübertragungskonstante die obere Grenze für den (Zahlenmittel-)Polymerisationsgrad eines radikalisch hergestellten Polystyrols darstellt.

Solange aber wie bei 1. die stationäre Adduktkonzentration noch nicht eingestellt ist oder wie in 2. bei den (auf die Latexpartikel bezogenen) extrem hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten der Emulsionspolymerisation verschwindend gering ist oder ebenfalls ihren stationären Wert noch nicht erreicht hat, kann die polymerisationsgrad-regulierende Wirkung des *Diels—Alder*-Addukts nicht zur Geltung kommen, so daß sich in diesen Fällen die $\frac{1}{v'}$ -Werte der Polymeren tatsächlich dem „wahren“ Wert der Monomerübertragungskonstanten C_M annähern können.

o-Chlorstyrol

Die Tatsache, daß bei der spontanen Polymerisation von Styrol eine verzögernde Copolymerisation zu den anderen das *Diels—Alder*-Addukt betreffenden Reaktionen hinzutritt, läßt auch die bei der o-Chlorstyrolpolymerisation bei 30° beobachteten Abweichungen von den beiden Grundgesetzen⁵, Gl. (2) und Gl. (4a), in einem neuen Licht erscheinen. Die Verhältnisse liegen dort allerdings etwas anders, da a) die Abweichungen bei den Polymerisationsgeschwindigkeiten noch viel deutlicher sind als bei der Styrolpolymerisation und b) die Krümmung der $\frac{1}{v'}$ - v_2 -Kurven nicht nur wie hier bei 40° über einen Bereich bis zu maximal der doppelten Spontanpolymerisationsgeschwindigkeit erkennbar ist, sondern sich mindestens bis zu ihrem Zehnfachen hin erstreckt. Daraus läßt sich schließen, daß der Copolymerisationsreaktion bei der o-Chlorstyrolpolymerisation eine noch größere Bedeutung zukommt als hier und andererseits der Zustand, bei dem das Addukt vorwiegend durch Radikalketten verbraucht wird, auch dort relativ langsam erreicht wird. Dieser Übergang in die Gl. (2) ist dann mit der auftretenden Krümmung der $\frac{1}{v'}$ -Kurve im Bereich zwischen $v_{2,sp}$ und 10—15 $v_{2,sp}$ zu identifizieren. Er tritt bei der o-Chlorstyrolpolymerisation deswegen deutlicher hervor, weil dort die (relative) Abnahme des Polymerisationsgrades mit steigender Geschwindigkeit geringer ist. Dadurch ist eine bessere Trennung der beiden gegenläufigen, mit der Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit verknüpften Effekte — Polymerisationsgraderhöhung durch Herabsetzung der Adduktkonzentration und Polymerisationsgraderniedrigung durch bimolekularen Abbruch zwischen zwei Radikalketten — möglich.

So lassen sich die bei der o-Chlorstyrolpolymerisation bei 30° C beobachteten Effekte auf dieselben Ursachen zurückführen, die auch für die Abweichungen bei der Styrolpolymerisation verantwortlich sind:

Die Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz, Gl. (4a), in erster Linie auf die Kettenabbruchwirkung der durch Copolymerisation mit dem *Diels—Alder*-Addukt gebildeten Polymerradikale, die Abweichungen vom Polymerisationsgradgesetz, Gl. (2), hingegen in Übereinstimmung mit der in ⁵ gegebenen Interpretation vorwiegend auf die mit steigender Radikalkettenkonzentration fortschreitende Herabsetzung der stationären Adduktkonzentration durch Reaktionen zwischen dem Addukt und den Radikalketten, bei denen lediglich die Copolymerisation noch zu der in ⁵ diskutierten Übertragungsreaktion hinzutritt.