

EDA-Komplexe als Kettenüberträger, 2. Mitt.

Die Übertragungswirkung von Methylbromid, Bromoform und Trichlorbrommethan bei der Polymerisation des Styrols in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration*

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und N. Liaris

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, A-1090 Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Januar 1972)

EDA Complexes as Chain Transfer Agents, II. The Chain Transfer Activity of Methylene Bromide, Bromoform, and Bromotrichloromethane as a Function of Monomer Concentration in the Polymerization of Styrene.

Like the chain transfer constant of carbon tetrachloride also the chain transfer constants of methylene bromide, bromoform, and bromotrichloromethane depend on monomer concentration in the polymerization of styrene. Whereas the chain transfer constant, \bar{C} , of carbon tetrachloride decreases with decreasing monomer concentration, the reverse holds for methylene bromide and bromoform. Only for bromotrichloromethane a small increase of \bar{C} is observed with increasing styrene concentration. If it is again assumed that in presence of styrene the chain transfer agents named above exist in two forms of different reactivity—one free and one as a complex with monomer—contrary to what has been observed with carbon tetrachloride, the complexed forms of methylene bromide and bromoform must be the less reactive chain transfer agents compared to the free forms. Only in the case of bromotrichloromethane the complex has the higher reactivity in chain transfer. Further support for these views is gained from experiments carried out in presence of durene, which is a stronger complexing agent than styrene.

Wie die Übertragungskonstante des CCl_4 bei der Styrolpolymerisation, so zeigen auch die Übertragungskonstanten von CH_2Br_2 , CHBr_3 und CBrCl_3 einen Gang bei Variation der Monomerkonzentration. Während aber beim Tetrachlorkohlenstoff eine Abnahme der Übertragungskonstanten \bar{C} mit fallen-

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky mit den herzlichsten Glückwünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

der Monomerkonzentration auftritt, zeigt sich bei Methylbromid und Bromoform der umgekehrte Effekt; lediglich bei Trichlorbrommethan nimmt \bar{C} mit steigender Styrolkonzentration etwas zu. Geht man wieder von der Annahme aus, daß die genannten Überträger bei der Styrolpolymerisation in zwei verschiedenen reaktiven Formen, einer freien und einer mit Styrol komplexierten, vorliegen, so bedeutet dies, daß nur bei CBrCl_3 ebenso wie bei CCl_4 der Komplex der stärkere Überträger ist, während bei CH_2Br_2 und CHBr_3 die komplexierte Form die schwächere Übertragungswirkung besitzt. Diese Anschauungen werden auch durch Ergebnisse von Versuchen gestützt, die unter Zusatz von Duro, einem stärkeren Donator als Styrol, durchgeführt worden sind.

Der Einfluß von Tetrachlorkohlenstoff auf das Molekulargewicht des in seiner Gegenwart bei der Polymerisation von Styrol entstehenden Produktes ist schon seit langem bekannt¹. Wie Mayo² gezeigt hat, läßt sich dieser Einfluß auf das Stattfinden einer Reaktion mit dem radikalischen Kettenende, einer Übertragungsreaktion, zurückführen². Quantitativ charakterisiert wird die Übertragungswirkung des Tetrachlorkohlenstoffs durch seine Übertragungskonstante C , die als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Kettenübertragungs- und Kettenwachstumsreaktion definiert ist. Ihr Zusammenhang mit den bei der Polymerisation in Gegenwart von Überträgern auftretenden Polymerisationsgraden ist durch die erstmals von Mayo² abgeleitete Beziehung

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C \frac{[\dot{U}]}{[M]} \quad (1)$$

P = Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) des in Gegenwart des Überträgers entstehenden Polymeren; P_0 = Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) des ohne Überträger unter denselben Bedingungen sich bildenden Polymeren; $[M]$, $[\dot{U}]$ = Konzentrationen des Monomeren bzw. des Überträgers

gegeben; mit dem Ausmaß des Überträgereinbaus in das Polymere ist sie für kleine Umsätze durch Gl. (2)

$$\frac{d[\dot{U}]}{d[M]} = m_P = C m_M \quad (2)$$

m_P , m_M = Molverhältnis Überträger/Monomeres im Polymeren bzw. im Polymerisationsansatz

verknüpft.

Im Rahmen einer früheren Untersuchung³ konnten wir zeigen, daß die formal für ein bestimmtes Überträger/Monomer-Verhältnis* aus dem

* Zur Unterscheidung von den konzentrationsunabhängig gedachten Übertragungskonstanten (C) werden die formal nur für eine bestimmte Monomerkonzentration gültigen Übertragungskonstanten in der Folge mit einem Querstrich (\bar{C}) gekennzeichnet.

Übertragereinbau chloranalytisch bestimmte Übertragungskonstante \bar{C} des Tetrachlorkohlenstoffs bei der Styrolpolymerisation keine „Konstante“ darstellt, sondern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der binären Styrol—Tetrachlorkohlenstoff-Gemische bei einer Polymerisationstemperatur von 95 °C um etwa 20% abnimmt, wenn das Molverhältnis Tetrachlorkohlenstoff/Styrol von 0,36 auf 1,76 vergrößert wird.

Eine echte Kettenlängenabhängigkeit der Übertragungskonstanten in diesem Bereich könnte als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen werden⁴. Die Inkonstanz der Übertragungskonstanten kommt vielmehr dadurch zustande, daß Tetrachlorkohlenstoff im Gemisch mit Styrol in zwei verschiedenen Formen unterschiedlicher Übertragungswirksamkeit — in freier, unkomplexierter Form sowie in Form eines *EDA*-Komplexes mit dem Monomeren — vorliegt⁴. Solche Komplexe zwischen Tetrachlorkohlenstoff und verschiedenen Aromaten, wie z. B. Benzol, Mesitylen, Durol, Hexamethylbenzol etc., sind bekannt^{5–12}. Entsprechend diesem Konzept sollte die formale Übertragungskonstante, wie sie sich durch Anwendung der Gln. (1) oder (2) ergibt, angesichts der Kleinheit des Wertes für die Komplexbildungskonstante eine lineare Funktion der Styrolkonzentration darstellen, unabhängig davon, ob die Variation der Monomerkonzentration in binären Mischungen Styrol/Tetrachlorkohlenstoff durch Variation des Mischungsverhältnisses Monomeres/Überträger oder durch Zusatz eines inerten Verdünnungsmittels (z. B. Cyclohexan) erfolgt. Es sollte gelten:

$$\bar{C} = C_F + \frac{C_X - C_F}{[U] + [M] + (1/K)} \cdot [M] \approx C_F + (C_X - C_F) \cdot K \cdot [M] \quad (3)$$

Demgemäß stellt der Grenzwert von \bar{C} für $[M] = 0$ die Übertragungskonstante der freien Form des Überträgers dar, während die Neigung der Geraden vor allem bei kleiner Komplexbildungskonstante im wesentlichen durch das Produkt von Komplexbildungskonstante K und Differenz der Übertragungskonstanten von komplexierter (C_X) und freier Form (C_F) des Überträgers gegeben ist. Tatsächlich wird die Gl. (3) sowohl von den binären Mischungen Styrol/Tetrachlorkohlenstoff als auch den für ternäre Gemische mit Cyclohexan erhaltenen Meßwerten erfüllt⁴. Da zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Styrol nur eine verhältnismäßig schwache Komplexierung besteht (die Komplexbildungskonstante K beträgt bei 25 °C etwa 0,06 l/Mol und wird bei 95 °C, wie sich aus der Bildungswärme verwandter Komplexe abschätzen läßt, nur mehr 30–50% dieses Wertes betragen), sprechen die in ⁴ erhaltenen Ergebnisse dafür, daß sich die Übertragungswirksamkeiten der freien und der monomer-komplexierten Form des Tetrachlorkohlenstoffs be-

trächtlich voneinander unterscheiden; der Styrolkomplex stellt einen um einen Faktor 5—10 stärkeren Überträger dar.

Ähnliche Verhältnisse können auch bei der Kettenübertragung durch andere Halogenmethane vorliegen; aus diesem Grunde untersuchten wir die Abhängigkeit der Übertragungswirkung von Methylbromid, Bromoform und Trichlorbrommethan bei der Styrolpolymerisation von der Monomerkonzentration.

Experimenteller Teil

Die Polymerisationen wurden durchwegs bei 95 °C thermisch, d. h. ohne Zugabe eines Starters durchgeführt. Die durch Methanolfällung isolierten Polymeren wurden durch Viskositätsmessungen charakterisiert (in Toluol bei 25 °C) und mit Hilfe der Beziehung $\log \bar{P}_\eta = 0,686 + 1,389 \log [\eta]_{\text{Toluol}}^{25^\circ}$ ^{13,14} in die Viskositätsmittelwerte der Polymerisationsgrade umgerechnet.

Die weitere Ermittlung der formalen Übertragungskonstanten erfolgte nach dem von *Henrici-Olivé* und *Olivé*¹⁴ angegebenen Verfahren unter Zugrundelegung der in¹⁴ angeführten kinetischen Konstanten und unter Berücksichtigung der tatsächlich aufgetretenen Polymerisationsgeschwindigkeit, wie dies bereits in einer früheren Arbeit gefordert worden war¹⁵. Durch dieses Verfahren wird dem Einfluß des Kombinationsabbruchs der Radikalketten auf die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren Rechnung getragen. Die dabei zunächst erhaltene Summe der Geschwindigkeiten aller Übertragungsreaktionen $v_{\bar{u}}$ relativ zur Wachstumsgeschwindigkeit, $\sum \frac{v_{\bar{u}}}{v_w}$, wurde schließlich um die Beiträge der Übertragung mit dem Monomeren ($C_M = 2,0 \cdot 10^{-4}$ bei 95 °C) und gegebenenfalls der Übertragung mit dem zugesetzten Cyclohexan ($C_M = 2,0 \cdot 10^{-4}$ bei 95 °C) vermindert. Die sich ergebende Differenz entspricht dann dem Ausdruck $\bar{C} \cdot ([\dot{U}]/[M])$, aus dem schließlich \bar{C} berechnet wurde.

Den Berechnungen wurden die den Dichten bei 25 °C entsprechenden Konzentrationen zugrunde gelegt; eine allfällige bei der Mischung auftretende Volumsänderung wurde nicht berücksichtigt.

Ergebnisse

Methylenbromid

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit den verschiedenen binären Systemen Methylenbromid/Styrol sind in Tab. 1 festgehalten. Überraschenderweise tritt hier im Gegensatz zu den Verhältnissen im System Tetrachlorkohlenstoff/Styrol eine Zunahme der formalen Übertragungskonstanten mit abnehmender Monomerkonzentration auf. Die Auftragung von \bar{C} gegen $[M]$ gemäß Gl. (3) liefert innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine Gerade (Abb. 1). Nach den in⁴ entwickelten Vorstellungen muß die Abnahme der formalen Übertragungskonstanten des Methylenbromids mit steigender Monomerkonzentration dadurch bedingt sein, daß die komplexierte Form des Methylenbromids ein schwä-

cherer Überträger ist als das freie Halogenmethan, d. h. $(C_X - C_F) < 0$. Demgemäß müßte auch bei Verdünnung mit einem inerten Drittstoff bei konstantem Überträger/Monomer-Verhältnis eine Zunahme von \bar{C} erfolgen, da eine Verdünnung den Zerfall des Komplexes begünstigt und damit ebenfalls eine Verschiebung der relativen Anteile von komplexierter und unkomplexierter Form in Richtung der letzteren bedingt. Wie aus den in Tab. 2 dargestellten, am Dreistoffsystem Methylenbromid/Styrol/Cyclohexan erhaltenen Daten ersichtlich ist, tritt dieser Effekt tatsächlich auf. Nimmt man auch diese Punkte in die Abb. 1 auf, so ergibt sich bei hohen Monomerkonzentrationen eine im großen und ganzen gute Übereinstimmung der aus den beiden Meßreihen gewonnenen Daten. Bei niederen Monomerkonzentrationen bestehen allerdings etwas größere Differenzen, deren Ursache aber nicht prinzipieller Natur sein dürfte, sondern wahrscheinlich zum größten Teil in einer merklichen $[M]$ -Abhängigkeit des Ausdrucks $[M] + [\dot{U}] + (1/K)$ in Gl. (3) begründet ist*.

Tabelle 1. Polymerisation von Styrol in Gegenwart von CH_2Br_2 bei 95 °C

| $[M]$ Mol/l | $\frac{[\dot{U}]}{[M]}$ | $v_w \cdot 10^5$ Mol · l ⁻¹ · sec ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | \bar{P}_η | $\sum \frac{v_i}{v_w} \cdot 10^4$ | $\bar{C} \cdot 10^3$ |
|----------------|-------------------------|---|------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|
| 7,86 | 0,165 | 3,06 | 166 | 5 890 | 2,29 | 0,175 |
| 7,20 | 0,329 | 2,73 | 153 | 5 250 | 2,62 | 0,189 |
| 5,76 | 0,824 | 1,62 | 124 | 3 925 | 3,92 | 0,233 |
| 4,31 | 1,647 | 0,905 | 95 | 2 710 | 6,16 | 0,252 |
| 3,45 | 2,47 | 0,513 | 75 | 1 950 | 8,83 | 0,276 |
| 2,88 | 3,294 | 0,343 | 61,7 | 1 490 | 11,64 | 0,292 |

Bromoform

Da die Übertragungskonstante von Bromoform im Vergleich zu derjenigen von Methylenbromid um drei Größenordnungen höher liegt, war es unmöglich, eine nennenswerte Änderung der Monomerkonzentration durch Variation des Molverhältnisses Überträger/Monomeres herbeizuführen, da dabei so kurzkettige Polymere entstehen würden, die sich durch die angewandte Fällungsoperation nicht mehr quantitativ erfassen lassen. Aus diesem Grunde konnten hier nur Versuche unternommen werden, in denen die Monomerkonzentration durch Zusatz von Cyclohexan variiert wurde.

* Im Gegensatz zu den binären Überträger/Monomer-Gemischen, wo die Summe $[M] + [\dot{U}]$ sich nur wenig mit der Zusammensetzung ändert, nehmen $[M]$ und $[\dot{U}]$ mit steigendem Cyclohexanzusatz im selben Verhältnis ab. Dadurch kommt es hier schon bei verhältnismäßig kleinen Komplexbildungskonstanten zu einer merklichen Krümmung der $C-[M]$ -Funktion.

Die in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen eine geringe, wenn auch noch deutlich erkennbare Abhängigkeit der formalen Übertragungskonstanten von der Monomerkonzentration, die ebenso wie bei Methylbromid in Richtung einer Zunahme von \bar{C} bei Cyclohexanzusatz geht, d. h. $(C_X - C_F) < 0$.

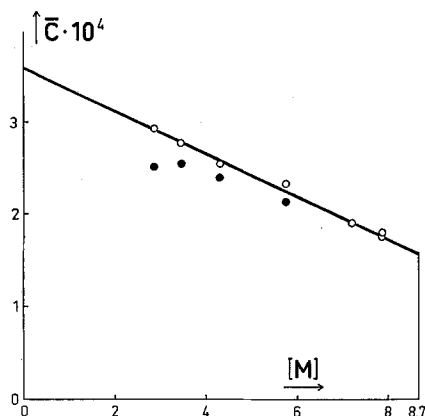


Abb. 1. Formale Übertragungskonstante des Methylbromids (\bar{C}) als Funktion der Monomerkonzentration $[M]$ bei der Polymerisation von Styrol bei 95 °C. ○ Meßpunkte an binären Systemen Styrol/Methylbromid; ● Meßpunkte an ternären Systemen Styrol/Methylbromid/Cyclohexan

Tabelle 2. Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Methylbromid mit Cyclohexan als Verdünnungsmittel bei 95 °C
 $[\dot{U}]/[M] = 0,165$

| $[M]$ Mol/l | $[C_6H_{12}]$ Mol/l | $v_w \cdot 10^5$ Mol · l ⁻¹ · sec ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | \bar{P}_η | $\sum \frac{v_i}{v_w} \cdot 10^4$ | $\bar{C} \cdot 10^3$ |
|----------------|------------------------|---|------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------|
| 7,86 | — | 2,87 | 169 | 6 030 | 2,30 | 0,180 |
| 5,8 | 2,48 | 1,35 | 164 | 5 845 | 2,44 | 0,212 |
| 4,3 | 4,19 | 0,76 | 158 | 5 550 | 2,59 | 0,240 |
| 3,45 | 5,21 | 0,54 | 152 | 5 190 | 2,72 | 0,254 |
| 2,88 | 5,89 | 0,38 | 149 | 5 090 | 2,82 | 0,251 |

Trichlorbrommethan

Bedingt durch die extrem hohe Übertragungskonstante von Trichlorbrommethan bei der Styrolpolymerisation erfolgt der Überträgerverbrauch bei der Polymerisation hier so rasch, daß aus der Analyse des bei einigen Prozenten Umsatz erhaltenen Polymeren keine strenge Aussage über die Übertragungskonstante mehr möglich ist. Die Ergebnisse haben somit in diesem Fall nur qualitativen Charakter. Selbstverständ-

lich ist hier eine Variation der Monomerkonzentration ebenso wie bei den Versuchen mit Bromoform nur über den Zusatz eines Drittstoffs zu erreichen.

Tabelle 3. Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Bromoform mit Cyclohexan als Verdünnungsmittel bei 95 °C
 $[\dot{U}]/[M] = 4,61 \cdot 10^{-3}$

| $[M]$ Mol/l | $[C_6H_{12}]$ Mol/l | $v_w \cdot 10^5$ Mol · l ⁻¹ · sec ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | \bar{P}_n | $\sum \frac{v_{\ddot{u}}}{v_w} \cdot 10^3$ | \bar{C} |
|----------------|------------------------|---|------------------|-------------|--|-----------|
| 8,6 | — | 3,55 | 61,7 | 1 490 | 1,18 | 0,213 |
| 4,3 | 4,65 | 0,77 | 60,4 | 1 445 | 1,23 | 0,220 |
| 2,86 | 6,2 | 0,33 | 58,9 | 1 365 | 1,31 | 0,232 |

Mit Trichlorbrommethan zeigt sich erstmals im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen das vom Tetrachlorkohlenstoff her bekannte Bild, d. h. eine Abnahme der formalen Übertragungskonstanten bei Herabsetzung der Monomerkonzentration durch Verdünnung mit Cyclohexan (Tab. 4).

Tabelle 4. Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Trichlorbrommethan mit Cyclohexan als Verdünnungsmittel bei 95 °C
 $[\dot{U}]/[M] = 4,6 \cdot 10^{-4}$

| $[M]$ Mol/l | $[C_6H_{12}]$ Mol/l | $v_w \cdot 10^5$ Mol · l ⁻¹ · sec ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | \bar{P}_n | $\sum \frac{v_{\ddot{u}}}{v_w} \cdot 10^2$ | \bar{C} |
|----------------|------------------------|---|------------------|-------------|--|-----------|
| 8,6 | — | 2,76 | 13,4 | 178 | 1,03 | 22,0 |
| 4,3 | 4,65 | 0,62 | 14,3 | 195 | 0,94 | 20,0 |
| 2,87 | 6,2 | 0,27 | 14,4 | 197 | 0,93 | 19,8 |

Diskussion

Wendet man das Komplexierungskonzept auf die Ergebnisse an, so bedeutet dies, daß bei Methylbromid und Bromoform die monomerkomplexierte Form in der Styrolpolymerisation den schwächeren Überträger darstellt, während bei Trichlorbrommethan der *EDA*-Komplex mit dem Monomeren die stärkere Übertragungswirkung besitzt. Eine Interpretation dieses Verhaltens auf molekularer Basis scheint auf den ersten Blick auf Schwierigkeiten zu stoßen, sollte doch nach den am System Tetrachlorkohlenstoff/Styrol⁴ gewonnenen Erkenntnissen die Ausbildung von *EDA*-Komplexen zu einer Erhöhung der Reaktivität der Kohlenstoff—Halogen-Bindung führen. Offensichtlich beruht nun aber diese Erhöhung der Übertragungswirkung nicht auf einer Aktivierung der Kohlenstoff—Halogen-Bindung, die zum Donor, d. h. zum Monomeren gerichtet ist, sondern auf einer Erhöhung der Reaktions-

geschwindigkeit der anderen, nicht an der Komplexbildung beteiligten Halogenatome. Im Verein mit einer gewissen Abschirmung durch den Donor bewirkt die Komplexbildung offensichtlich besonders dann eine Herabsetzung der scheinbaren Übertragungskonstanten gegenüber der Übertragungskonstanten des freien, unkomplexierten Überträgers, wenn der statistische Faktor eine relativ große Rolle spielt, d. h. wenn beim Methylenbromid nur mehr eine (statt zwei in der freien Form) bzw. beim Bromoform zwei (statt drei) Kohlenstoff—Halogen-Bindungen für die Übertragungsreaktion zur Verfügung stehen.

In diesem Sinne betrachtet, läßt die Zunahme der formalen Übertragungskonstanten des Trichlorbrommethans mit steigender Monomerkonzentration den Schluß zu, daß in der für diesen Effekt verantwortlichen Komplexstruktur die Kohlenstoff—Brom-Bindung frei zugänglich sein muß, da die Bromabstraktion gegenüber der Chlorabstraktion in diesem Fall um mindestens zwei Größenordnungen bevorzugt ist. Da die relative Änderung der formalen Übertragungskonstanten mit der Monomerkonzentration (verglichen mit den Verhältnissen beim Tetrachlorkohlenstoff) verhältnismäßig gering ist, scheint allerdings auch hier eine gewisse Kompensation der zuvor genannten Effekte — Verminderung der Übertragungswirksamkeit durch Beteiligung der Kohlenstoff—Brom-Bindung am Komplex und sterische Abschirmung einerseits, und Erhöhung der Übertragungswirksamkeit der Kohlenstoff—Brom-Bindung durch Komplexbildung über die Chloratome andererseits — vorzuliegen.

Um die am System Methylenbromid/Styrol erhaltenen Ergebnisse befriedigend erklären zu können, muß die Komplexbildungskonstante zwischen Überträger und Monomeren bei der Polymerisationstemperatur von 95 °C allerdings einen gewissen Minimalwert besitzen, der bei etwa 0,15 l/Mol liegt. In Kombination mit der durch Extrapolation auf $[M] = 0$ ermittelten Übertragungskonstanten des freien Methylenbromids ($C_F = 3,6 \cdot 10^{-4}$) und $C_X \approx 0$ lassen sich dann sowohl die am binären System als auch die mit Cyclohexan als Verdünnungsmittel erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe der hier entwickelten Vorstellungen auch quantitativ zufriedenstellend wiedergeben.

Eine weitere Stütze für das entwickelte Konzept liefern Versuche, bei denen den Monomer/Überträger-Systemen ein stärkerer Donator als das Monomere zugesetzt wird, über die ausführlich an anderer Stelle berichtet werden soll¹⁶. Ein solcher Zusatz entspricht formal einer Erhöhung der Monomerkonzentration über ihren Wert in reinen Monomeren hinaus und sollte damit den entgegengesetzten Effekt hervorrufen als die Herabsetzung der Monomerkonzentration durch Anwendung höherer Überträgerkonzentrationen bzw. die Verdünnung durch Cyclohexan. Dies ist tatsächlich der Fall. Wie Tab. 5 an Hand einiger mit

Durol als Donator durchgeführter Versuche zeigt, erhöht sich z. B. bei einem Molverhältnis Durol/Methylenbromid von etwa 0,25 die Viskositätszahl von 169 auf 189 ml/g und ist damit nicht mehr weit von dem Wert entfernt, der in einem überträgerfreien System gemessen würde (≈ 200 ml/g). Somit dürfte die Übertragungswirkung des komplexierten Methylenbromids tatsächlich äußerst gering sein. Die bei Zusatz von Durol zu Bromoform/Styrol- bzw. Trichlorbrommethan/Styrol-Systemen erhaltenen Ergebnisse entsprechen ebenfalls den Erwartungen und führen also im ersten Fall zu einer leichten Erhöhung der Viskositätszahl, im zweiten Fall zu einer leichten Herabsetzung; das entspricht einer leichten Herabsetzung der formalen Übertragungskonstante beim Bromoform bzw. einer geringfügigen Erhöhung beim Trichlorbrommethan. Somit folgt auch aus den Donator-Versuchen, daß das aromatenkomplexierte Bromoform die schwächere, das aromatenkomplexierte Trichlorbrommethan die stärkere Übertragungswirkung (verglichen mit den jeweiligen freien Formen der Überträger) besitzt.

Tabelle 5. Polymerisation von Styrol in Gegenwart verschiedener Überträger unter Zusatz von Durol als Donor bei 95 °C

| Überträger | $[\dot{U}]/[M]$ | [Durol]/[M] | $[\eta]$ | \bar{P}_n | \bar{C} |
|---------------------------------|---------------------|-------------|----------|-------------|----------------------|
| CH ₂ Br ₂ | 0,165 | — | 169 | 6 030 | $0,18 \cdot 10^{-3}$ |
| CH ₂ Br ₂ | 0,165 | 0,043 | 189 | 7 055 | $0,05 \cdot 10^{-3}$ |
| CHBr ₃ | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | — | 61,7 | 1 490 | 0,213 |
| CHBr ₃ | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,0186 | 63,8 | 1 560 | 0,201 |
| CCl ₃ Br | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | — | 13,4 | 178 | 22,0 |
| CCl ₃ Br | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,0172 | 12,1 | 154 | 25,7 |

Der eine von uns (O. F. O.) ist dem *Theodor-Körner-Stiftungsfonds* für die Gewährung eines Förderungspreises zur Unterstützung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 182 (1938).
- ² F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943).
- ³ J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, K. Kuchner und H. Horacek, Makromol. Chem. **87**, 295 (1965).
- ⁴ O. F. Olaj, Makromol. Chem. **136**, 255 (1970).
- ⁵ J. E. Clark und R. V. Luthy, Ind. Engng. Chem. **47**, 250 (1955).
- ⁶ J. R. Goates, R. J. Sullivan und J. B. Ott, J. phys. Chem. **63**, 589 (1959).
- ⁷ J. B. Ott, J. R. Goates und A. H. Budge, J. phys. Chem. **66**, 1387 (1962).
- ⁸ F. Dörr und G. Buttgereit, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 867 (1962).
- ⁹ R. Anderson und J. M. Prausnitz, J. chem. Physics **39**, 1225 (1963).

- ¹⁰ *R. F. Weimer* und *J. M. Prausnitz*, *J. chem. Physics* **42**, 3643 (1965).
- ¹¹ *M. L. McGlashan*, *D. Stubbley* und *H. Watts*, *J. chem. Soc. A* **1969**, 673.
- ¹² *H. Kellawi* und *D. R. Rossinsky*, *J. chem. Soc. A* **1969**, 1207.
- ¹³ *G. Meyerhoff*, *Z. physik. Chem. [N. F.]* **4**, 335 (1955).
- ¹⁴ *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* **2**, 496ff. (1961).
- ¹⁵ *J. W. Breitenbach*, *Makromol. Chem.* **8**, 147 (1952).
- ¹⁶ *O. F. Olaj*, *J. W. Breitenbach* und *N. Liaris*, bisher noch unveröffentlichte Arbeiten.