

## Der Gegenionen-Effekt bei der durch Perchlorsäure initiierten Polymerisation von Styrol

O. F. Olaj\*, Herbert Rhemann und Johann W. Breitenbach †

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 20. Dezember 1978. Angenommen 24. Januar 1979)

### *The Effect of Counter-Ions in the Polymerisation of Styrene Initiated by Perchloric Acid*

The effect of various counter-ions has been investigated in the cationic polymerisation of styrene in 1,2-dichloroethane at different temperatures (238 K, 253 K). The soluble silver salts of the corresponding acids  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$ , and  $\text{HSbF}_6$  were added to the reaction medium before initiation by perchlorid acid. Monomer consumption is seen to be incomplete under these circumstances. Initial polymerisation rates and the final degree of monomer conversion rise with decreasing nucleophilicity of the counter-ions.

A kinetic scheme is proposed which is able to describe the course of polymerisation and gives the approximate values of the rate constants for propagation, termination and chain transfer reactions, respectively. The information obtained from GPC-measurements on the polymeric products supports the view that chain propagation takes place by at least two different forms of active species, the ratio of which is strongly determined by the nature of the added silver salt.

(*Keywords: Cationic polymerisation, kinetics of; Counterion effect; Gel permeation chromatography; Molecular weight distribution; Styrene*)

### Einleitung

Auf dem Gebiet der kationischen Polymerisation stellt das System Styrol/Perchlorsäure eines der meistuntersuchten dar. Nichtsdestoweniger scheint eine vollständige Bewältigung der von diesem System aufgeworfenen Problematik noch auszustehen.

Die am System Styrol/ $\text{HClO}_4$  über den weiten Temperaturbereich von 183 K bis 303 K ermittelten experimentellen Fakten verschiedener Autoren lassen sich nach Plesch<sup>1</sup> folgendermaßen zusammenfassen. Generell tritt bei tiefen Temperaturen eine äußerst rasche Reaktion auf („Phase I“). Charak-

teristika sind dabei kurzzeitig stark angehobene Leitfähigkeitswerte, eine Orangefärbung der Reaktionslösung und ein rasches Erliegen der Reaktion bei Monomersätzen von etwa 1%. Mit zunehmender Temperatur gewinnt „Phase II“ an Bedeutung, die mit Hilfe der Beziehung  $v_{br} = k \cdot c_0 c_M^*$  beschrieben werden kann und zu mittelgroßen Umsätzen führt. In „Phase III“ schließlich tritt abermals ein Anstieg der Leitfähigkeit auf, die Reaktion geht unter relativ raschem Monomerverbrauch zu 100%igem Umsatz.

Anhand der experimentellen Befunde wird die während der Phasen I und III ablaufende Polymerisation als von ionischen Zwischenstufen getragen angesehen. Die aktive Spezies in Phase II jedoch ist nach Meinung des Autors ein wenig reaktiver Oligostyryl-Perchloratester. Das Kettenwachstum in der Esterspezies wird dabei als eigener Reaktionstypus erachtet und nach *Gandini* und *Plesch*<sup>2</sup> „Pseudokationische Polymerisation“ genannt.

*Pepper*<sup>3</sup> hat in einer Arbeit neueren Datums die Tieftemperaturreaktion — bisher als „Phase I“ bezeichnet — einer Reihe von weiteren Untersuchungen unterzogen. Hierbei wird unter Zuhilfenahme von Leitfähigkeitsmessungen und der UV-Spektroskopie das vorübergehende Auftreten einer bei 340 nm absorbierenden ionalen Spezies gezeigt und dieselbe als Polystyrylikation identifiziert. GPC-Messungen an den in diesen Reaktionssystemen gebildeten Polymeren lassen folgende Charakteristika der Molekulargewichtsverteilung erkennen: Die bei 273 K im System Styrol/Perchlorsäure/Dichlormethan hergestellten Polymeren zeigen zwei deutlich unterscheidbare Peaks, von denen der eine — weitgehend unabhängig von den Reaktionsbedingungen — bei einem Molekulargewicht von etwa 2000 liegt. Der andere befindet sich in Abhängigkeit von den gewählten Parametern bei einem Molekulargewicht von 15 000—30 000. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Higashimura* et al.<sup>4</sup> wird der bei höherem Molekulargewicht liegende Peak einem Kettenwachstum über freie Carbeniumionen zugeordnet. Dafür spricht die mit steigender Starterkonzentration sowie steigendem gleichionigen Salzzusatz (*n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) beobachtete Abnahme des Gewichtsanteiles der „höhermolekularen“ Subverteilung. Der „niedermolekulare“ Peak liegt unabhängig von der jeweiligen Monomerkonzentration beim selben Molekulargewicht und ist nach Meinung des Autors durch einen starken, präformierten Ester-Monomerkomplex bedingt, der Polymeres einer fixen Verteilung zu liefern imstande ist.

In der hier vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, der zentralen Frage nach der Art der aktiven Kettenträger in einem solchen System näherzurücken. Eine Möglichkeit zur Bewältigung dieses Problems bietet sich in der Beobachtung des Einflusses von Gegenionen unterschiedlicher Nucleophilie auf den Reaktionsablauf an, der bei Vorliegen verschiedener aktiver Wachstumsformen zu charakteristischen Effekten führen müßte. Es wurden deshalb die Silbersalze der Säuren HBF<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, HClO<sub>4</sub>, HSbF<sub>6</sub> und HAsF<sub>6</sub> dem Reaktionsansatz zugefügt. Die unter Heranziehung eines geeigneten kinetischen Modells anfallenden Geschwindigkeitskonstanten bzw. ihr Verhältnis zuein-

$$* v_{br} = \frac{dc_M}{dt} = \text{Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit, } c_0 = \text{nominelle}$$

Starterkonzentration,  $c_M$  = Monomerkonzentration.

ander in Abhängigkeit von der Art des Salzzusatzes, sowie die Analyse von GPC-Messungen am Polymeren sollten eine wichtige Entscheidungshilfe bei dieser Problemstellung sein.

## Experimenteller Teil

### Materialien

Styrol (Merck-Schuchardt) wurde mehrmals mit 10%iger wäbr. Natronlauge gewaschen, sodann mit dest. Wasser 24 h über Calciumchlorid vortrocknet und schließlich über Calciumhydrid (Fluka) aufbewahrt. Unmittelbar vor Gebrauch wurde es im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert ( $K_p = 46^\circ\text{C}$ , 1733 Pa  $\hat{=}$  13 Torr). Von Beginn der Destillation an wurde das Monomere unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff gehalten.

1,2-Dichlorethan (*DCE*) (Merck-Schuchardt) wurde mit festem Natriumhydroxid ausgeschüttelt und von Phosphorpentoxid weg unter Normaldruck (trockene Stickstoffatmosphäre) über eine 60 cm lange, verspiegelte Füllkörperkolonne (Füllmaterial: *Raschigringe*) rektifiziert. ( $K_p = 83^\circ\text{C}$ , 101 325 Pa  $\hat{=}$  760 Torr).

Wasserfreie Perchlorsäure (*PCS*) wurde als Lösung in *DCE* in einer von *Cikerle*<sup>7</sup> entwickelten Apparatur hergestellt. Der Gehalt der Lösung an wasserfreier *PCS* wurde potentiometrisch bestimmt. Unter Verwendung einer geeigneten Apparatur<sup>7</sup>, die das Hantieren unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre gestattet, wurde schließlich die gewünschte *PCS*-Konzentration durch Verdünnen mit *DCE* eingestellt.

Silberperchlorat (Schuchardt p. A.), Silbertetrafluoroborat (Fluka purum), Silberhexafluorophosphat (Schuchardt), Silberhexafluoroarsenat und Silberhexafluoroantimonat (beide Ozark-Mahoning) wurden in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxid getrocknet und dort bis zur Verwendung aufbewahrt. Die Grenzviskositäten wurden in *Ubbelohde*-Viskosimetern hoher Durchflußzeit bei 25°C in Toluol (Merck, p. A.) aus Konzentrationsreihen ermittelt und nach der Beziehung<sup>5, 6</sup>

$$\log \bar{P}_\eta = 1,389 \log [\eta] + 0,686$$

in die Viskositätsmittelwerte der Polymerisationsgrade umgerechnet. Die für die Ermittlung der Dissoziationskonstanten nach der Methode von *Fuoss* und *Kraus*<sup>8</sup> notwendigen Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Radiometer Copenhagen (Type CDM 2) durchgeführt.

### Versuchstechnik

Alle Arbeitsoperationen wurden in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgeführt, da insbesondere die verwendeten Silbersalze stark hygroskopisch sind.

Als Reaktionsraum für alle Polymerisationen diente ein thermostatierbares Doppelmantelgefäß mit Entnahmevorrichtung für die Polymerproben<sup>7</sup>. Die Dosierung der Reaktionspartner erfolgte unter Verwendung einer Vorrichtung, die ein Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß ermöglicht. Über einen Hahn am Polymerisationsgefäß wurden aliquote Anteile der Reaktionslösung entnommen, in Methanol ausgefällt und im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei allen Versuchen wurde auf einen etwaigen nichtfällbaren Anteil an Polymerem geprüft. Es konnte jedoch in keinem Fall niedermolekulares,

nichtfällbares Polymeres gefunden werden. Die GPC-Messungen wurden mit Lösungen von Polystyrol in THF durchgeführt, wobei die Polymerkonzentration im Eluat differentialrefraktometrisch bestimmt wurde. Die den jeweiligen Elutionsvolumina  $V$  entsprechenden Molekulargewichte wurden einer Kalibrierungskurve ( $V$  gegen  $M_w$ ) entnommen, die mit Hilfe von anionisch hergestellten Polystyrolen sehr geringer Verteilungsbreite erstellt worden war.

### Resultate

Styrol (ST) wurde stets mit wasserfreier Perchlorsäure (PCS) als Starter in 1,2-Dichlorethan (DCE) polymerisiert. Die Monomerkonzentration

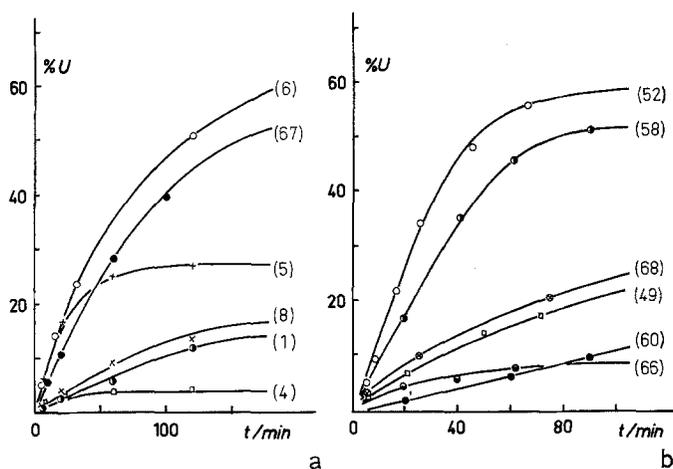


Abb. 1. Umsatz—Zeit-Kurven im System Styrol/PCS/DCE unter Zusatz von Silbersalzen.  $[\text{Styrol}] = 1,74 \text{ mol dm}^{-3}$ ; a:  $T = 238 \text{ K}$ ; b:  $T = 253 \text{ K}$ . Die Konzentrationen der übrigen Reaktionspartner sind aus Tab. 1 unter der jeweiligen — in dieser Abbildung in Klammern angeführten — Versuchsnummer ersichtlich

tration war bei allen Versuchen dieselbe ( $1,74 \text{ mol/dm}^3 \cong 20$  Volums-prozent; geringfügige Schwankungen der Konzentration sind durch den Zusatz von PCS als Lösung in DCE bedingt). Als Reaktionstemperaturen wurden  $238 \text{ K}$  bzw.  $253 \text{ K}$  gewählt. Die Starterkonzentration lag zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Den Reaktionsgemischen wurden die Silbersalze der Säuren  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$  und  $\text{HSbF}_6$  zugesetzt, um den Einfluß der entsprechenden Gegenionen auf den Reaktionsablauf zu erfassen. Unter den genannten Reaktionsbedingungen lagen die Dissoziationsgrade der Silbersalze zwischen  $\alpha = 0,4$ — $0,9$ . Diese Werte ergeben sich aus den nach der Methode von Fuoss und Kraus<sup>8</sup> ermittelten Dissozia-

tionskonstanten (siehe Tab. 2). Aus Blindversuchen konnte eine polymerisationsauslösende Wirkung dieser Silbersalze ausgeschlossen werden.

Die unmittelbar zugänglichen Umsatz—Zeit-Kurven sind in Abb. 1 dargestellt und erlauben eine erste, qualitative Abschätzung der Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch verschiedenartige Salzzusätze. Es zeigt sich, daß im Vergleich zu den ohne Salzzusatz ausgeführten Experimenten [„Salzfreies System“, Vers. (8)] mindestens gleichhohe Endumsätze [ $\text{AgClO}_4$ , Vers. (1)], in der Regel aber jedoch weit höhere Umsätze erreicht werden. Davon ausgenommen sind die Versuche mit  $\text{AgBF}_4$ -Zusatz, bei denen die Polymerisation schon bei kleineren Umsätzen stehenblieb. Analog zu den Endumsätzen sind die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten bei Salzzusatz gegenüber denen im „salzfreien System“ charakteristisch angehoben (Ausnahme:  $\text{AgBF}_4$ ). Der in Abb. 1 gezeigte Verlauf der Umsatz—Zeit-Beziehung ist typisch für alle unter den beschriebenen Bedingungen ausgeführten Versuche. Das nachfolgend beschriebene kinetische Schema gestattet es, den Reaktionsverlauf mit Hilfe einer mathematischen Funktion zu beschreiben. Es geht auf *Pepper*<sup>9</sup> zurück und wird in der Folge als „erweitertes“ Schema bezeichnet. Es enthält folgende Annahmen:

1. Dem eingesetzten Starter ( $c_{s,0}$ ) entspricht eine äquivalente Menge aktiver Ketten ( $c_0^+$ )

$$c_{s,0} \equiv c_0^+ \quad (1)$$

2. Die effektive Starterkonzentration klingt nach einem Zeitgesetz erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ab.

$$-\frac{dc_s}{dt} = k_1 c_s \quad \text{bzw.} \quad -\frac{dc^+}{dt} = k_1 c^+ \quad (2)$$

Die Ursache hierfür besteht vermutlich in Nebenreaktionen, die eine Überführung der aktiven Ketten in nicht mehr wachstumsfähige Formen bewirken. Aus diesem Grund ist es vertretbar, die Konstante  $k_1$  auch als „Abbruchkonstante“ anzusprechen.

3. Daraus folgt zwangsläufig

$$c_s(t) = c^+(t)$$

Aus dem Ausdruck für die mit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit zu identifizierenden Wachstumsgeschwindigkeit der Kettenreaktion

$$v_{br} = k_p c_M c^+ \quad (3)$$

ergibt sich durch Substitution und Integration mit Hilfe von (1) und (2)

$$\ln \frac{c_{M,o}}{c_M} = \frac{k_p c_{s,o}}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

oder mit

$$U = \frac{c_{M,o} - c_M}{c_{M,o}} \quad U = \text{Umsatz}$$

$$-\ln(1 - U) = \frac{k_p c_{s,o}}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Mit Hilfe der Extrapolationen von  $t \rightarrow 0$  (Anfangsgeschwindigkeit) und  $t \rightarrow \infty$  (Endumsatz) können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_p$  getrennt erhalten werden. Damit ergeben sich für

$$t \rightarrow 0 \quad U \approx k_p c_{s,o} t \quad (6a)$$

bzw.

$$t \rightarrow \infty \quad -\ln(1 - U) = \frac{k_p}{k_1} c_{s,o} \quad (6b)$$

So lassen sich die Umsatz—Zeit-Kurven mittels dieser Theorie aus dem Endumsatz und der Anfangsneigung der  $U/t$ -Beziehung vorausberechnen.

Die viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte bei 20%igem Reaktionsumsatz (siehe auch Tab. 1) liegen — entsprechend den beiden Reaktionstemperaturen von 238 K bzw. 253 K — bei 80 000 respektive 60 000. Im Falle von gleichionigem Salzzusatz ( $\text{AgClO}_4$ ) gehen diese Werte vergleichsweise auf etwa die Hälfte zurück. Für  $\text{AgBF}_4$ -Zusatz waren nur Molekulargewichte verfügbar, die sich auf einen Umsatz von etwa 5% beziehen, so daß hier ein direkter Vergleich nicht zulässig ist.

Die bei einem Reaktionsansatz anfallenden Polymerisate wurden im Anschluß an die — im experimentellen Abschnitt beschriebene — Aufarbeitung einer GPC-Untersuchung zugeführt. Dies war aus technischen Gründen nur für eine sehr begrenzte Zahl von Proben möglich. Dabei wurde stets eine Probe niedrigen Umsatzes einer solchen höheren Monomerumsatzes gegenübergestellt.

In Abb. 2 sind die GPC-Kurven zweier Polymerer, a und b, dargestellt, die einem „salzfreien System“ bei verschiedenen Umsätzen  $U$  (a:  $U = 0,17$ ; b:  $U = 0,62$ ) entnommen wurden; sie entstammen jedoch demselben Reaktionsansatz [Vers. (49)]. Abb. 3 zeigt die für a erhaltene Bimodalverteilung, wobei der Gewichtsanteil der „höhermolekularen“ Subverteilung denjenigen der „niedermolekularen“ stark

überwiegt. Die beiden Maxima liegen bei einem Molekulargewicht von 65 000 bzw. 10 000. Die Molekulargewichtsverteilung von b zeigt, daß mit steigendem Umsatz der „höhermolekulare“ Peak zu kleineren Werten des Molekulargewichtes wandert. Dem gegenüber scheint der

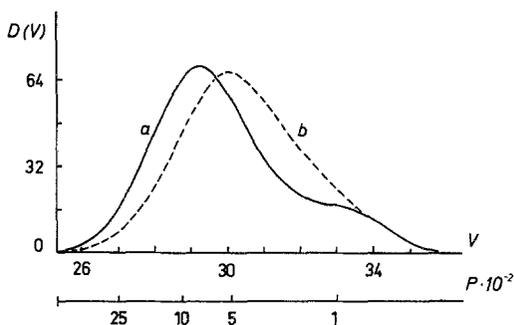


Abb. 2. GPC-Eluogramme von Polystyrol bei verschiedenen Umsätzen (a:  $U = 0,17$ ; b:  $U = 0,62$ ) im „salzfreien“ System. Auftragung der differentiellen Polymerkonzentration,  $D(V)$ , in willkürlichen Einheiten, gegen das Elutionsvolumen  $V$ , in *Counts*. ( $1 \text{ Count} \hat{=} 5 \text{ cm}^3$ )

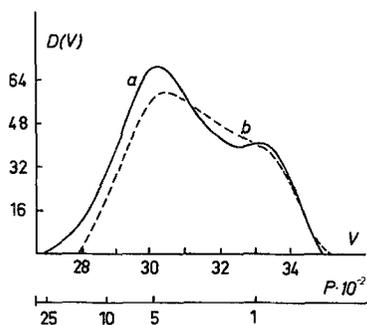


Abb. 3. GPC-Eluogramme von Polystyrol bei verschiedenen Umsätzen (a:  $U = 0,11$ ; b:  $U = 0,33$ ) bei gleichionigem Salzzusatz ( $\text{AgClO}_4$ ). Auftragung wie unter Abb. 2

„niedermolekulare“ Peak weitestgehend umsatzunabhängig zu sein. Im gesamten ist also bei höherem Umsatz aus der Bimodalverteilung eine etwas breitere Unimodalverteilung geworden. In Abb. 3 sind die Eluogramme der unter Zusatz von  $\text{AgClO}_4$  nach verschiedenen Reaktionszeiten erhaltenen Polymeren dargestellt (a:  $U = 0,11$ ; b:  $U = 0,33$ ). Im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren<sup>3,4</sup>

zeigen sie ein Verteilungsmuster vom bimodalen Typus. Die beiden Maxima entsprechen annähernd den Peaks, die in den Versuchen ohne Salzzusatz erhalten wurden. Im Unterschied dazu ist jedoch hier der Gewichtsanteil des „höhermolekularen“ Astes zu kleineren Molekulargewichten hin verschoben.

Die GPC-Analysen von Reaktionssystemen unter Zusatz von  $\text{AgSbF}_6$  sind in Abb. 4 dargestellt. Im beobachteten Umsatzbereich (a:

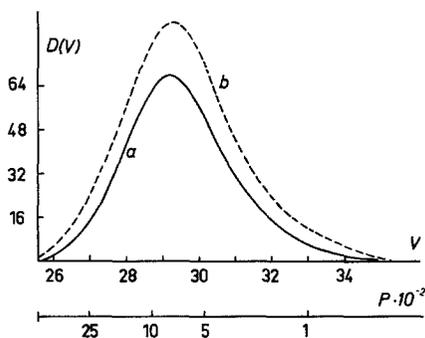


Abb. 4. GPC-Eluogramme von Polystyrol bei verschiedenen Umsätzen (a:  $U = 0,22$ ; b:  $U = 0,69$ ) bei  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz. Auftragung wie unter Abb. 2

$U = 0,22$ ; b:  $U = 0,69$ ) resultieren Unimodalverteilungen. Die Verteilungsbreite nimmt im Gegensatz zu Versuchen in „salzfreien“ Systemen mit steigendem Umsatz jedoch nur geringfügig zu. Im Vergleich zu jenen Ergebnissen weisen die unter  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz erhaltenen Kurven eine viel geringere Verteilungsbreite auf. Die Uneinheitlichkeit  $u$  liegt dem Wert für eine „wahrscheinlichste“ Verteilung ( $u = 1$ ) sehr nahe. Außerdem kann die in Abb. 4 wiedergegebene Verteilung als weitgehend deckungsgleich mit dem „höhermolekularen“ Ast der ohne Salzzusatz ausgeführten Reaktionen identifiziert werden, der im vorliegenden Fall jedoch umsatzunabhängig ist.

### Diskussion

Wie bereits in der Literaturübersicht angedeutet, ist die dem kinetischen Schema zugrunde gelegte Voraussetzung

$$c_{s,o} = c_o^+ \quad (1)$$

oftmals in Zweifel gezogen worden<sup>1</sup>. Spektroskopische und konduktometrische Messungen in der Anfangsphase der Polymerisation hatten

keinerlei Hinweise auf freie Carbeniumionen ergeben. Diesem Unsicherheitsfaktor wird hier insofern Rechnung getragen, als die errechnete Wachstumskonstante mit  $k_2$  anstelle von  $k_p$  bezeichnet wird. Somit ist entsprechend

$$k_2 c_{s,o} = k_p c_o^+$$

das Produkt  $k_p c_o^+$  nicht betroffen.

Unter Heranziehung des im vorhergehenden Abschnitt entwickel-

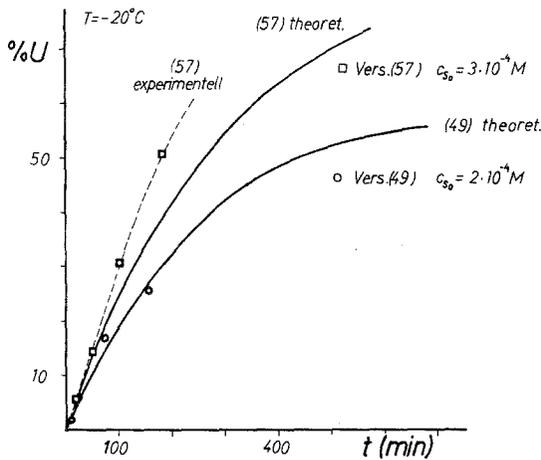


Abb. 5. Umsatz—Zeit-Beziehungen für Polystyrol bei verschiedenen Starterkonzentrationen ohne Salzzusatz. Reaktionstemperatur: 253 K; (—): errechnet gemäß dem erweiterten kinetischen Schema; (---): experimentelle  $U-t$ -Beziehung

ten erweiterten kinetischen Schemas lassen sich die Umsatz—Zeit-Beziehungen auch für solche Fälle berechnen, in denen der Endumsatz  $U_\infty$  deutlich kleiner als 100% ist, wie dies für Versuch 49 in Abb. 5 dargestellt ist. Im Versuch 57, der zu fast vollständigem Monomerumsatz ( $U_\infty = 96\%$ ) führt, ist mit guter Näherung auch das „einfache“ Schema<sup>10</sup>

$$v_{br} = k c_M c_{s,o} \quad (7)$$

anwendbar, das sich formal mit  $k_1 = 0$  aus dem erweiterten Schema ergibt.

Aus dem Vergleich der Versuche 57 und 49 läßt sich entnehmen, daß der Umsatz, bei dem die Reaktion zum Erliegen kommt, umso höher

liegt, je höher die nominelle Starterkonzentration ist. Dadurch wird auch im Zusammenhang mit dem früher über die Anwendbarkeit von Gleichung (7) Gesagten verständlich, warum bei den mit Perchlorsäurekonzentrationen<sup>10</sup> im Bereich  $> 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  durchgeführten Versuchen keinerlei Anzeichen einer Abweichung von Gleichung (7) registriert wurden.

Bei den unter Zusatz verschiedener Silbersalze ausgeführten Polymerisationen ( $T = 253 \text{ K}$ ) lassen sich die Umsatz—Zeit-Beziehungen

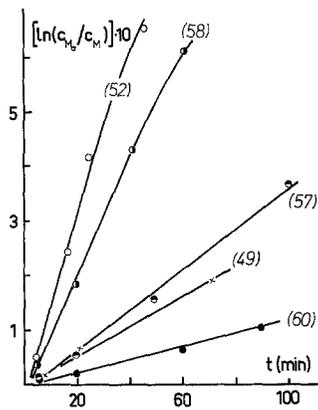


Abb. 6. Prüfung der Beziehung  $v_{br} = k \cdot c_M c_{s,0}$  bei Zusatz verschiedener Silbersalze.  $[\text{Styrol}] = 1,74 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{PCS}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  für alle hier angeführten Versuche mit Ausnahme von (57). Salzkonzentrationen siehe Tab. 1

mittels der im vorhergehenden Abschnitt entwickelten erweiterten Theorie über den gesamten Umsatzbereich darstellen und liefern bei gegebenem Endumsatz sowie aus der Anfangsneigung die Wachstumskonstante  $k_2$  und die — formal als Abbruchkonstante zu betrachtende — Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für den Starterverbrauch. Selbstverständlich läßt sich der Anfangsbereich ( $U < 0,5 U_\infty$ ) auch hier durch das einfache Gesetz (7) befriedigend wiedergegeben (Abb. 6).

Eine vergleichende Betrachtung der in Tab. 1 angeführten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  für die Wachstumsreaktion zeigt eine deutliche Zunahme bei Zusatz von  $\text{AgSbF}_6$  (Vers. 6 und 52) gegenüber den ohne Salzzusatz ausgeführten Experimenten (Vers. 8 und 49). Im Gegensatz dazu liegen die  $k_2$ -Werte bei gleichionigem Salzzusatz deutlich tiefer (Vers. 1 und 60). Generell wird eine Zunahme von  $k_2$  mit abnehmender Nucleophilie der entsprechenden Gegenionen beobachtet.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten<sup>a</sup> im System  $ST/DCE/HClO_4/Ag^+X^-$ 

Salz	Vers. Nr.	Temp. (°C)	$c_{s,0} \cdot 10^4$	$c_{Ag^+}/c_{s,0}$	$[\tau]$ ( $U = 20\%$ )	$P_{\tau}$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2$	$k_3 \cdot 10^3$
—	(8)	—35	3,6	—	41,5	858	1,2	6,4	7,4
AgClO <sub>4</sub>	(1)	—35	5,1	2,29	22,8	373	1,1	3,9	10,5
AgSbF <sub>6</sub>	(6)	—35	4,5	2,0	40,6	832	2,5	17,9	21,5
AgPF <sub>6</sub>	(5)	—35	4,4	2,42	41,0	844	4,1	29,1	34,5
AgBF <sub>4</sub>	(4)	—35	4,4	2,28	27,5 <sup>b</sup>	472	4,2	4,0	8,5
AgAsF <sub>6</sub>	(67)	—35	5,2	1,82	39,6	804	0,48	11,9	14,8
—	(49)	—20	2,0	—	33,3	631	0,26	12,5	19,8
AgClO <sub>4</sub>	(60)	—20	2,0	0,97	19,4	298	0,22	7,5	—
AgSbF <sub>6</sub>	(52)	—20	2,0	3,0	34,6	666	1,57	91	136,5
AgAsF <sub>6</sub>	(58)	—20	2,0	1,3	35,6	693	1,8	75	108
AgPF <sub>6</sub>	(68)	—20	2,0	0,14	33,8	645	0,24	20	31,0
AgBF <sub>4</sub>	(66)	—20	2,0	4,16	31,5 <sup>b</sup>	585	2,85	12,5	21,4

<sup>a</sup> Dimension:  $k_1/\text{min}^{-1}$ ;  $k_2/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $k_3/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .<sup>b</sup> Bei einem Umsatz von 5% ermittelt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies als der formal-kinetische Ausdruck einer zunehmenden Beteiligung von freien Ionen als aktive Zentren beim Übergang zu Gegenionen schwacher Nucleophilie ( $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{SbF}_6^-$ ) aufzufassen. Anders ausgedrückt, ist die stark angehobene formale Wachstumskonstante  $k_2$  bei Zusatz von  $\text{AgPF}_6$ ,  $\text{AgAsF}_6$  und  $\text{AgSbF}_6$  auf eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts der aktiven Kettenträger zugunsten der ionischen Strukturen zurückzuführen.

Tabelle 2. Dissoziationskonstanten<sup>a</sup> von Silbersalzen in DCE

Salz	$K_D \cdot 10^4 (T = 293 \text{ K})$	$K_D \cdot 10^4 (T = 253 \text{ K})$
$\text{AgSbF}_6$	3,0	3,8
$\text{AgAsF}_6$	3,0	3,5
$\text{AgPF}_6$	0,9	2,1
$\text{AgBF}_4$	1,5	2,6
$\text{AgClO}_4$	0,18	0,45

<sup>a</sup> Dimension:  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Die formalen, für Übertragungsreaktionen maßgeblichen Geschwindigkeitskonstanten sind — sofern alle anderen kettenbegrenzenden Prozesse dagegen vernachlässigt werden können — über die allgemeine Beziehung

$$\frac{k_2}{\bar{P}_n} = k_{\bar{u}} \quad (8)$$

zugänglich. In der vorliegenden Arbeit wurden anstelle der Zahlenmittelwerte  $\bar{P}_n$  die bei 20%igem Umsatz ermittelten Viskositätsmittelwerte der Polymerisationsgrade  $\bar{P}_\eta$  eingesetzt. Dies hat zur Folge, daß die für die Kettenübertragung nach der Gleichung

$$\frac{k_2}{\bar{P}_\eta} = k_3 \quad (9)$$

erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  letztlich noch mit Hilfe der Uneinheitlichkeit  $u$  zu korrigieren sind, um zu  $k_{\bar{u}}$  zu gelangen. In den Fällen, wo GPC-Messungen vorliegen, kann  $k_{\bar{u}}$  selbstverständlich direkt aus den dabei mitanfallenden  $\bar{P}_n$ -Werten nach Gleichung (8) berechnet werden. Allgemein gilt

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} - 1 = u; u + 1 \equiv \alpha \quad (10)$$

Approximiert man  $\bar{P}_w$  durch  $\bar{P}_n$  gemäß

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \equiv \beta = \text{const.} \approx 1 \quad (11)$$

so ergibt sich mit (8)

$$k_{\bar{u}} = \frac{k_2 \alpha}{P_n \beta} \approx \frac{k_2 \alpha}{P_n} = k_3 \alpha \quad (12)$$

Die „wahre“ Geschwindigkeitskonstante für die Kettenübertragung  $k_{\bar{u}}$  errechnet sich daher durch einfache Multiplikation von  $k_3$  mit  $(u + 1)$ . Für den Fall, daß sich die Uneinheitlichkeiten auf einen von  $U = 0,2$  verschiedenen Umsatz beziehen, muß  $k_{\bar{u}}$  direkt mittels (9) errechnet werden. Im vorliegenden Beispiel ist der dabei resultierende Fehler jedoch vernachlässigbar.

Für die Abbruchkonstante  $k_1$  liefert die kinetische Analyse für die Systeme mit  $\text{AgBF}_4$ -Zusatz (Vers. 4 und 66) die höchsten Werte. Diese kennzeichnen das frühe Erliegen der Polymerisation bei sehr kleinen Umsätzen.  $k_2$  und  $k_3$  kommen bei diesen Versuchen den entsprechenden Werten in salzfreien Systemen sehr nahe, so daß dieser Befund ( $k_1$  sehr hoch) für eine erhöhte Starterdesaktivierung spricht. Im übrigen kann jedoch kein genereller Trend abgelesen werden.

#### *Die Molekulargewichtsverteilung als Ausdruck des Gegenioneneinflusses*

Die in Abb. 3 dargestellte Bimodalverteilung für das „salzfreie System“ muß als Ausdruck eines Kettenwachstums über zumindest zwei verschiedene Formen an aktiver Spezies angesehen werden. Im Vergleich zu den Arbeiten von *Pepper*<sup>3</sup> fällt auf, daß einerseits die beiden Peaks bei höheren Molekulargewichten liegen und andererseits das Verhältnis der Gewichtsanteile der beiden Subverteilungen konträr zu dem bei oben genanntem Autor ist. Eine Erklärung dafür muß in den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gesucht werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit spielt die hier tiefere Reaktionstemperatur (253 K gegenüber 273 K bei *Pepper*) die dominante Rolle.

$\text{AgClO}_4$ -Zusatz führt zu stark herabgesetzten Molekulargewichtswerten. Unter der Annahme einer zusammengesetzten Wachstumsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$  — wofür aus GPC-Messungen (Abb. 3) ziemlich eindeutige Befunde vorliegen — ist die folgende Vorstellung plausibel: Gleichioniger Salzzusatz führt zur Herabsetzung des Dissoziationsgrades einer weitgehend dissoziierten Spezies. Auf die gegebenen Verhältnisse übertragen, bedeutet dies, daß der Anteil der über freie Ionen wachsenden Spezies im Falle von  $\text{AgClO}_4$ -Zusatz absinkt.

Da hohe Molekulargewichte in erster Linie von jenen Ketten erreicht werden, die über freie Ionen als aktive Kettenträger gewachsen sind, führt gleichioniger Zusatz zu einem Polymeren, dessen Ketten vornehmlich über nichtionische Wachstumsschritte entstanden sind. Es resultiert also ein der Messung unmittelbar zugänglicher Mittelwert des Molekulargewichtes  $\bar{M}_n$ , der wesentlich tiefer liegt als in „salzfreien“ Systemen.

Die bei  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz anfallenden Unimodalverteilungen (Abb. 4) sind als unmittelbarer Ausdruck der Beteiligung von äußerst schwach

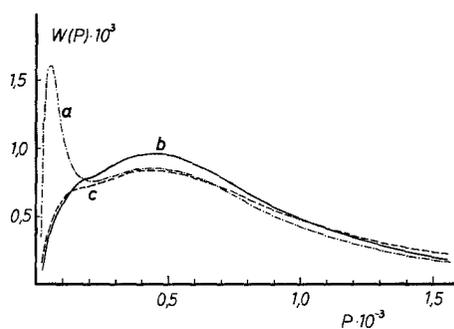


Abb. 7. Differentielle Molekulargewichtsverteilung von 3 Polymerproben. Auftragung des Gewichtsbruches beim Polymerisationsgrad  $P$ ,  $W(P)$ , gegen den Polymerisationsgrad  $P$ . a: (49),  $U = 0,17$ ; b: (52),  $U = 0,22$ ; c: (52),  $U = 0,69$

nucleophilen  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen am Reaktionsgeschehen zu werten. Dieser Effekt der Austauschbarkeit eines Gegenions ( $\text{ClO}_4^-$ ) gegen ein anderes ( $\text{SbF}_6^-$ ) wurde bereits bei der kationischen Polymerisation von  $\alpha$ -Methylstyrol beobachtet<sup>11</sup>. Infolge der bei  $\alpha$ -Methylstyrol höheren Reaktivität gegenüber elektrophilen Angriffen waren in diesem Falle geringere  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen zur Polymerisationsanregung ausreichend als bei Styrol. Entsprechend liegen die Salzkonzentrationen bei der Styrol-Polymerisation höher als im Falle von  $\alpha$ -Methylstyrol, wo bereits geringe Salzzusätze zu sehr deutlichen Effekten führen.

Messungen der Dissoziationskonstante von  $\text{AgSbF}_6$  in *DCE* bei 253 K ergaben einen Wert für  $K_D$  von  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , was bedeutet, daß dieses Salz im Reaktionsansatz in nahezu vollständig dissoziierter Form vorliegen sollte. Im Vergleich zu den Arbeiten von *Pepper*<sup>3</sup>, wo nur eine, wenn auch relativ starke Zunahme des Gewichtsanteiles der „höhermolekularen“ Spezies beobachtet wurde, führt  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz in der vorliegenden Arbeit darüber hinaus zu einem fast vollständigen Verschwinden der „niedermolekularen“ Polymerspezies.

In Abb. 7 sind die differentiellen Verteilungskurven für einige Polymere dargestellt, die im Falle von  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz einen kleinen, bei relativ niedrigem Polymerisationsgrad  $P$  liegenden Peak erkennen lassen ( $P$  etwa 150; Kurven b und c). Dieser muß nichtionischen Wachstumsprozessen zugerechnet werden, die hier offenbar nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Zusatz von  $\text{AgSbF}_6$  führt, wie bereits erwähnt wurde, zu einer deutlichen Zunahme der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit gegenüber „salzfreien“ Systemen. Demnach bietet sich eine Möglichkeit zur Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch kontrollierte Salzzugabe an. Die Molekulargewichte zeigen keine wesentliche Zunahme bei  $\text{AgSbF}_6$ -Zusatz, wenn auch bei Verwendung von  $\alpha$ -Methylstyrol als Monomerem (Salz:  $\text{AgSbF}_6$ ) deutlich angehobene Molekulargewichte beobachtet wurden<sup>11</sup>. Besonders das Auftreten einer definierten, einfachen Molekulargewichtsverteilung (Uneinheitlichkeit  $\approx 1$ ) macht das System Styrol/Perchlorsäure/ $\text{AgSbF}_6$  als Modellsystem für weitere Untersuchungen interessant.

### Dank

Herrn Dr. *H. Bieringer* (Chemische Werke Hüls, BRD) sind wir für die experimentelle Durchführung der GPC-Messungen zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- <sup>1</sup> *P. H. Plesch*, Adv. Polym. Sci. **8**, 137 (1971).
- <sup>2</sup> *P. H. Plesch*, Pure Appl. Chem. **12**, 117 (1966).
- <sup>3</sup> *D. C. Pepper*, Makromol. Chem. **175**, 1077 (1974).
- <sup>4</sup> *T. Higashimura* und *T. Masuda*, J. Polym. Sci. **B9**, 783 (1971).
- <sup>5</sup> *G. Meyerhoff*, Z. Physikal. Chem. (N. F.) **4**, 335 (1955).
- <sup>6</sup> *G. Henrici-Olivé* und *H. Olivé*, Fortschr. Hochpolym. Forsch. **2**, 496 (1961).
- <sup>7</sup> *H. Cikerle*, Dissertation Universität Wien (1973).
- <sup>8</sup> *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie. 1966; sowie dort zitierte Literatur.
- <sup>9</sup> *D. C. Pepper*, Proc. Int. Symp. Macromol. Chem., Wiesbaden, III, **A9** (1959).
- <sup>10</sup> *D. C. Pepper* und *P. J. Reilly*, J. Polym. Sci. **58**, 639 (1962).
- <sup>11</sup> *O. F. Olaj*, *H. Cikerle*, und *J. W. Breitenbach*†, bisher unveröffentlichte Arbeiten.