

Polymerisation von Styrol in schwerem Alkohol.⁽¹⁾
**(Ein Beitrag zum Mechanismus der Kettenpolymerisation
von Styrol in Lösungen.)**

Von Tohiti YOSIDA und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 6. März 1941.)

Inhaltsübersicht. Das Styrol wird in Lösung von schwerem Alkohol d.h. D-haltigem Alkohol thermisch polymerisiert und der Gehalt des dabei gebildeten Polystyrols an D dadurch bestimmt, dass man das Polymerisat, nachdem es entweder durch mehrmaliges Auswaschen mit Toluol oder durch langstündige Erwärmung (300°) im Vakuum vom anhaftenden Lösungsmittel d.h. vom Alkohol so weit wie möglich befreit worden ist, im Sauerstoffstrom bis zu Wasser verbrannt und der Gehalt des so gewonnenen Wassers an D genau bestimmt. Die Versuche werden unter Benutzung zweier Arten von schwerem Alkohol zweireihig ausgeführt. Die eine Art schwerer Alkohol enthält (praktisch) sämtliche D-Atome im Hydroxylradikal d.h. in direkt austauschbarer Form die andere dagegen im Äthylradikal also in nicht direkt austauschbarer Form. Der Gehalt des Wassers an D, das unter Verwendung dieser beiden Arten der schweren Alkohole gewonnen wurde, blieb aber innerhalb des Messfehlerbereiches immer derselbe, mindestens so lange als die D-Konzentration in den gesamten H-Atomen des verwendeten Alkohols dieselbe bleibt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Aus diesem Versuche wird deshalb geschlossen, dass erstens praktisch keine H-Atome des Styrolmoleküls während seines Polymerisationsprozesses genügend frei bis zur Austauschreaktion gegen die des Lösungsmittels gelockert werden und zweitens dass das Polymerisat einige Moleküle Alkohol an sich bzw. in sich ziemlich fest enthält. Auf Grund dieser Befunde wird der Mechanismus der Kettenpolymerisation des Styrols in Lösungen diskutiert.

(1) Vorläufig mitgeteilt in *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **16** (1940), 33.

Einleitung. Die Polymerisation von Styrol kann nicht nur in Gasphase sondern auch in rein flüssiger Phase bzw. in Lösung von verschiedenen Arten des Lösungsmittels verlaufen. Die Reaktion kann weiter nichtkatalytisch als auch katalytisch ausgeführt werden. Aber in jedem Fall wird die Reaktion als eine Art Kettenreaktion aufgefasst. Der ganze Prozess der Kettenpolymerisation des Styrols kann deshalb gemeinsam mit der allgemeinen einfachen Kettenreaktion in drei Teilprozesse geteilt werden:⁽²⁾

- (1) Kettensart bzw. Keimbildungsprozess,
- (2) eigentliche Polymerisation bzw. Kettenwachstumsprozess,
- (3) Desaktivierung bzw. Kettenabbruchsprozess.

Obwohl jede Einzelheit dieser drei Teilprozesse noch nicht ganz einwandfrei aufgeklärt worden ist, liegt doch die Vermutung nahe, dass möglicherweise eine Lockerung der H-Atome in einem Styrolmolekül (beim Keimbildungsprozess) oder eine intra- bzw. intermolekulare Wanderung der H-Atome (beim Wachstums- und Abbruchsprozess) stattfinden kann. Falls dies wirklich der Fall wäre, dann liegt weiter die Möglichkeit vor, dass während der Polymerisation des Styrols die H-Atome des letzteren gegen die des Lösungsmittels ausgetauscht werden, wenn man die Reaktion in solch einem Lösungsmittel ausführt, das ein bzw. einige austauschbare H-Atome enthält. Unter dieser Voraussetzung wird die Reaktion von Koizumi und Titani⁽³⁾ beim Vorhandensein von verdünntem schwerem Wasser sowie in Lösung von verdünntem schwerem Alkohol untersucht. Der Versuch wird dabei so ausgeführt, dass man den Gehalt des schweren Wassers bzw. schweren Alkohols an D vor und nach dem Versuch bestimmt und dadurch die eventuell wegen der Austauschreaktion zwischen dem Styrol und Wasser bzw. Alkohol stattzufindende Veränderung der D-Konzentration im letzteren ausfindig zu machen versucht. Bei diesem Versuch stellt sich aber heraus, dass der Gehalt des Wassers bzw. des Alkohols an D durch die darin stattfindende Polymerisation von Styrol kaum beeinflusst wird. Deshalb die Schlussfolgerung, dass praktisch keine H-Atome im Styrolmolekül bis zur Austauschreaktion gegen die des Lösungsmittels gelockert werden, wenigstens so lange als es sich um einen Keimbildungsprozess und daran folgenden Kettenwachstumsprozess handelt. Doch allein aus den damals gewonnenen Versuchsergebnissen können wir nicht ohne weiteres zu dem Schluss kommen, dass dieselbe auch beim zuletzt verlaufenden Kettenabbruchsprozess auftritt, weil bei diesem letzten Prozess jedes Styrolmolekül schon bis zu einem sehr grossen Kettenmolekül angewachsen ist und deshalb die eventuell durch den Austausch der H-Atome hervorgerufene minimale Veränderung der D-Konzentration im Lösungsmittel durch den Vergleich seines Gehaltes an D vor und nach dem Versuch sehr schwer ausfindig zu machen ist. Um auf diese letzte genannte Möglichkeit einzugehen, wird bei dem vorliegenden Versuche das Styrol in Lösung von möglichst konzentriertem schwerem Alkohol polymerisiert und nicht der Gehalt des Lösungsmittels d.h. des Alkohols

(2) Vgl. z.B. H. Mark, *Naturwiss.*, **25** (1937), 753. A Springer, *Kautschuk*, 1938,
3. G. V. Schulz, *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, **17** (1938), 367.

(3) M. Koizumi und T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13** (1938), 304.

sondern der des gebildeten Polystyros an D genau gemessen, indem man das letztere bis zu Wasser verbrennt und dessen Gehalt an D schwebemetrisch bestimmt. Dabei bedienten wir uns zweier Arten der schweren Alkohole zum Versuch. Die eine Art schwerer Alkohol enthält alle seine D-Atome im Hydroxylradikal d.h. in direkt austauschbarer Form die andere dagegen im Äthylradikal also in nicht direkt austauschbarer Form. Die Herstellungsmethode jeder dieser Arten der Alkohole soll weiter unten bei jedem einzelnen Versuche beschrieben werden.

Versuchsmethode. Das zum Versuch verwendete Styrol wird durch die Trockendestillation der Zimmtsäure hergestellt. Etwa 2 ccm des so frisch hergestellten Styrols wird zusammen mit etwa 1 ccm schwerem Alkohol in einem Glasrohr eingeschmolzen⁽⁴⁾ und bei $130^\circ \pm 1$ etwa 22 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird das Reaktionsgefäß bis zu Zimmertemperatur abgekühlt und das dabei abgeschiedene Polymerisationsprodukt, nachdem es auf die weiter unten zu beschriebene Weise möglichst vollständig vom Alkohol befreit worden ist, in einem Verbrennungsrohr unter Durchleitung von Sauerstoffgas bis zu Wasser verbrannt. Das so gewonnene Wasser, dessen Volumen durchschnittlich 0.5 ccm beträgt, wird nun, nachdem es unter Zusatz von KMnO_4 und Na_2O_2 bei 100° mehr als fünf Stunden lang erwärmt worden ist, durch viermalige Destillation im Vakuum gereinigt. Da aber alle diese Destillationen in einem abgeschlossenen Glasrohrsysteem durchgeführt werden, geht fast kein Tropfen Wasser während dieses Destillationsprozesses verloren. Die Dichte und folglich der Gehalt dieses Wassers an D wird mit Hilfe eines kleinen Glasschwimmers bestimmt. Die Messgenauigkeit des Schwimmers liegt innerhalb $\pm 1 \gamma$.

Der mittlere Polymerisationsgrad des in dem vorliegenden Versuche gewonnenen Polymers. Da jeder Polymerisationsversuch immer unter den möglichst gleich beibehaltenen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, darf der Polymerisationsgrad des Polymers während der ganzen Versuchsreihe als praktisch konstant angesehen werden. Aus diesem Grunde wird er deshalb durch einige Vorversuche von vornherein bestimmt. Die Messmethode beruht wie üblich auf der Beziehung (1) zwischen dem mittleren Molekulargewicht \bar{M} des Polymers und der spezifischen Zähigkeit η_{sp} seiner Lösung in Benzol bei 25° :⁽⁵⁾

$$\bar{M} = \frac{1}{K_m} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (1)$$

In dieser Gl. (1) stellt K_m eine Konstante⁽⁶⁾ und C das sogenannte Grundmol des Styrols pro Liter dar. Einige Messresultate, die nach dieser Methode von dem unter den schon oben angegebenen Versuchsbedingungen gebildeten Polystyrol gewonnen wurden, geben wir in Tabelle 1 wieder.

(4) Dabei wird dass beladene Glasrohr nicht evakuiert; die Polymerisation wird also beim Vorhandensein von Luft ausgeführt.

(5) H. Staudinger, Ber., **63** (1930), 222.

(6) Nach dem neueren Versuch von G. V. Schulz (*Z. phys. Chem.*, B **44** (1939), 227) wird gefunden, dass die Grösse der Konstante K_m in Gl. (1) bis zu einem gewissen Grad durch den Verzweigungs- und folglich Polymerisationsgrad des Polymers beeinflusst wird. Aber wenn es sich um die grobe Abschätzung des Molekulargewichts des Polymers handelt und besonders wenn dies wie beim vorliegenden Fall nicht allzu gross ist, darf die Konstante K_m unabhängig von der Molekulargrösse des Polymers als genügend konstant angesehen werden.

Tabelle 1. Das mittlere Molekulargewicht \bar{M} des in Alkohol bei 130° gebildeten Polystyrols.

Versuchsnr.	γ_{sp}	C	K_m	\bar{M}
1	2.719	0.2521	0.00025	43140
2	2.760	0.2500	0.00025	44160

Der Polymerisationsgrad des in Rede kommenden Polymers beträgt also ungefähr 400 und enthält durchschnittlich 32000 Stück H-Atome in einem Molekül. Falls deshalb das eine H-Atom in einem Polystyrolmolekül gegen ein D-Atom des Lösungsmittels ausgetauscht würde, müsste das aus der Verbrennung dieses Polystyrols entstehende Wasser um 33 γ dichter als gewöhnliches Wasser sein.

Polymerisationsversuch in gewöhnlichem Alkohol. Um über den Fehlerbereich der vorliegenden Versuchsmethode Kenntnis zu gewinnen, wird der Versuch zunächst unter Verwendung von gewöhnlichem Alkohol ausgeführt. Das in der Lösung von gewöhnlichem Alkohol aber unter den sonst genau gleichen Versuchsbedingungen wie bei dem Hauptversuche polymerisiert gebildete Polystyrol wird sorgfältig bis zu Wasser verbrannt. Die Dichte des so gewonnenen Wassers wird dann, nachdem es ebenfalls auf genau dieselbe Weise wie bei dem Hauptversuche (d.h. auf die schon oben beschriebene Weise) gereinigt worden ist, mit Hilfe eines kleinen Glasschwimmers bestimmt. Das so gewonnene und gereinigte Wasser zeigt sich aber immer um etwa 10 γ dichter als gewöhnliches Wasser, wie man dies aus Tabelle 2 ersieht. In dieser Tabelle bedeutet Polystyrol (g) die Gewichtsmenge des gebildeten Polystyrols in Gramm, H_2O (g) die des aus der Verbrennung dieser Menge des Polystyrols gebildeten und dann gereinigten Wassers und Δs (γ) der in γ-Einheit gemessene Dichteüberschuss dieses Wassers gegenüber gewöhnlichem Wasser gegenüber.

Tabelle 2. Polymerisationsversuch in C_2H_5OH .

Versuchsnr.	Polystyrol (g)	H_2O (g)	Δs (γ)	Mittelwert von Δs (γ)
1	0.632	0.444	7.7	
2	0.520	0.351	10.5	9.7
3	0.861	0.599	11.0	

Die Annahme, dass diese Dichtezunahme des Wassers, das aus dem Versuch mit gewöhnlichem Alkohol gewonnen wird, von irgendwelchen flüchtigen Verunreinigungen herrührt, die während der Vakuumdestillation des Wassers bei seinem Reinigungsprozess hauptsächlich aus der Glaswand

der Destillationsapparatur hineingekommen sind, konnte u.a. aus dem in Tabelle 3 wiedergegebenen Kontrollversuch überzeugend wirken. Bei diesem Versuch wird nämlich etwa 0.5 ccm, d.h. das gleiche Volumen gewöhnliches Wasser wie das beim eigentlichen Polymerisationsversuch gewonnene genau wie dies, nachdem es unter Zusatz von KMnO_4 und Na_2O_2 fünf Stunden lang erwärmt worden ist, im Vakuum vier Mal nacheinander abdestilliert und dann die Dichte des so behandelten Wassers mit Hilfe des oben beschriebenen Glasschwimmers bestimmt. Sie war aber, wie in Tabelle 3 gezeigt wird, immer um etwa 5 bis 11 γ , durchschnittlich um 9 γ , dichter als gewöhnliches Wasser.

Tabelle 3. Dichteüberschuss der kleinen Mengen Wassers, das durch das Glasrohr im Vakuum vier Mal abdestilliert worden ist.

Versuchsnr.	1	2	3	4	5	6	7	Mittel
$\Delta s (\gamma)$	11.0	7.7	11.0	4.4	5.5	9.9	8.8	8.8

Wir haben deshalb beim eigentlichen Polymerisationsversuch, der offensichtlich unter Verwendung des schweren Alkohols durchgeführt wurde, den direkt gefundenen Dichteüberschuss $\Delta s (\gamma)$ des aus der Verbrennung des Polymerisationsprodukts entstandene Wassers dadurch korrigiert, dass man aus diesem immer 9 γ abzieht. Der so korrigierte Wert von $\Delta s (\gamma)$ wird in folgenden Tabellen mit dem Buchstaben $\Delta s_0 (\gamma)$ ausgedrückt.

Polymerisationsversuch in 3.6%- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$. Der schwere Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ wird unter Benutzung der Austauschreaktion zwischen gewöhnlichchem Alkohol und schwerem Wasser hergestellt:



und mit Hilfe von gebranntem Kalk und metallischem Calcium von zugleich vorhandenem Wasser vollständig abgetrennt. Die atomare Konzentration von D im Wasser, das aus der Verbrennung des so hergestellten schweren Alkohols gewonnen wird, beträgt 3.6%. Da aber alle diese D-Atome, wie aus der oben angegebenen Herstellungsmethode ohne weiteres ersichtlich ist, lediglich im Hydroxylradikal enthalten sind, muss die D-Konzentration im Hydroxylwasserstoff des betreffenden schweren Alkohols um sechsmal so gross wie die oben angegebene d.h. 21.6% sein. Das Polymerisat, das in dieser Art schwerem Alkohol gebildet und davon grob abgetrennt worden ist, wird durch paarmaliges Auswaschen mit Toluol vom anhaftenden Alkohol möglichst vollständig befreit. Zu diesem Zweck wird das Polymerisat in eine Menge von Toluol ausgelöst und aus dieser Lösung wird das Toluol durch die Destillation im Vakuum abgetrennt. In der Praxis wird dieser Prozess drei bis fünfzehn Mal wiederholt und erst dann wird das Polymerisat bis zu Wasser verbrannt. Die Anzahl n in der

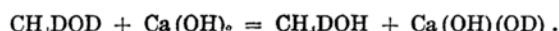
vierten Spalte der Tabelle 4 gibt diese Anzahl des Auswaschens mit Toluol an.

Tabelle 4. Polymerisationsversuch in 3.5% $\text{-C}_2\text{H}_5\text{OD}$.

Versuchsnr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	n	$\Delta s_0 (\gamma)$	Mittel von $\Delta s_0 (\gamma)$
1	0.896	—	3	12	
2	0.924	0.634	5	2	
6	0.501	0.327	5	23	
3	0.676	0.451	7	2	
5	0.552	0.382	7	19	
4	0.488	0.325	15	19	13

Das so gewonnene und dann gereinigte Wasser, dessen Gewichtsmenge mit HDO(g) in der dritten Spalte der Tabelle 4 angegeben ist, zeigt sich durchschnittlich um 13 γ dichter als gewöhnliches Wasser, wie aus der zweitletzten und letzten Spalte der Tabelle ersichtlich ist, wo $\Delta s_0 (\gamma)$ den auf die schon angegebene Weise korrigierten Wert des Dichteüberschusses anzeigt. Falls nun dieser Gehalt des Wassers an D tatsächlich von der Austauschreaktion herrührt, entspricht er etwa zwei Stück H-Atome in einem Polystyrolmolekül, die gegen die D-Atome des Alkohols ausgetauscht werden. Aber bevor wir zu diesem Schluss kommen, müssen wir noch auf die Ergebnisse der anderen Reihen der Versuche eingehen, die unter Benutzung von solch einer Art schwerem Alkohol durchgeführt wurden, dessen sämtliche D-Atome im Äthylradikal d.h. in nicht direkt austauschbarer Form enthalten sind.

Polymerisationsversuch in 11.5% $\text{-C}_2\text{H}_4\text{DOH}$. Der in diesem Versuch benutzte, sämtliche D-Atome lediglich im Äthylradikal enthaltende schwere Alkohol $\text{C}_2\text{H}_4\text{DOH}$ wird dadurch hergestellt, dass man zunächst das gewöhnliche Acetaldehyd mit schwerem Wasserstoff unter Benutzung des Nickelkatalysators bis zum Alkohol reduziert und den Hydroxylwasserstoff des so gewonnenen schweren Alkohols CH_4DOD mit Hilfe der Austauschreaktion gegen gelöschten Kalk möglichst vollständig von D befreit:



Die atomare Konzentration von D im Wasser, das aus der Verbrennung des so hergestellten schweren Alkohols entsteht, beträgt 11.5% aber dieselbe im Hydroxylwasserstoff allein wird unterhalb 0.3% geschätzt. Die Versuchsergebnisse, die unter Verwendung dieser Art von schwerem Alkohol gewonnen wurden, sind in Tabelle 5 wiedergegeben, wo die letzte Spalte die Methode angibt, durch welche das gebildete Polymerisat von daran anhaftendem Alkohol befreit worden ist.

Tabelle 5. Polymerisationsversuch in 11.5% $\text{-C}_2\text{H}_4\text{DOH}$.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	$\Delta s_0 (\gamma)$	Bemerkung
1	0.996	0.669	50	Das gebildete Polystyrol wird mit Toluol dreimal gewaschen.
2	1.018	0.669	63	„ fünfmal „
3	0.708	0.487	48	„ zehnmal „
4	0.671	0.450	66	Nach dreimaligem Auswaschen mit Toluol wird das Polystyrol im Vakuum bei 150° sechs Std. lang erwärmt.
5	0.815	0.559	16	Nach fünfmaligem Auswaschen mit Toluol wird das Polystyrol im Vakuum bei 300° drei Std. lang erwärmt.

Die Versuche Nr. 1 bis 3 in Tabelle 5 zeigen an, dass das Polymerisat, das in dieser Art von schwerem Alkohol gebildet wird, sogar nach zehnmaligem Auswaschen mit Toluol noch einen nennenswerten Gehalt an D besitzt. Dies weist deutlich darauf hin, wie schwer die letzten Moleküle des an dem Polymerisat anhaftenden Alkohols durch blosses Auswaschen mit Toluol zu befreien sind. Bei dem nächsten Versuch Nr. 4 wird deshalb das gebildete Polymerisat, nachdem es mit Toluol dreimal ausgewaschen worden ist, im Vakuum bei 150° sechs Stunden lang erwärmt. Da aber der Gehalt des resultierten Wassers an D dadurch kaum abnimmt, wird beim letzten Versuch Nr. 5 die Erwärmungstemperatur bis auf 300° erhöht. Durch diese ziemlich gewaltsame Behandlung wird der D-Gehalt des Polymerisats erst bis zu etwa ein Drittel des oben gefundenen vermindert. Aber zugleich bemerkte man, wie das Polymerisat während der Erwärmung schon ziemlich schnell zu depolymerisieren begann.

Nach all diesem liegt die Vermutung nahe, dass die letzten paar Moleküle Alkohole ziemlich stark an dem gebildeten Polymermolekül angehängt bzw. darin eingeschlossen sind. Eine einfache Rechnung zeigt, dass der oben bei Versuchen Nr. 1 bis 4 gefundene Wert von $\Delta s_0 (\gamma)$ etwa zwei bis drei Stück Alkoholmolekülen entspricht, die an bzw. in einem Polystyrolmolekül angehängt sind. Wir haben beim letzten Versuch mit 3.6% $\text{-C}_2\text{H}_5\text{OD}$ gefunden, dass das Wasser aus diesem Versuch durchschnittlich um 13 γ dichter als gewöhnliches Wasser ist (vgl. Tabelle 4). Rechnet man diesen Wert von $\Delta s_0 (\gamma)$ zu dem Fall um, wo die D-Konzentration im verwendeten Alkohol ebenso wie beim vorliegenden Versuch 11.5% beträgt, so ergibt sich ein Wert von 42 γ . Dieser stimmt aber mit dem beim vorliegenden Versuch Nr. 1 bis 4 unter Verwendung von 11.5% $\text{-C}_2\text{H}_4\text{DOH}$ gewonnenen Wert von $\Delta s_0 (\gamma)$ befriedigend überein. Daraus darf wohl geschlossen werden, dass praktisch keine H-Atome des Styrols während seines Polymerisationsprozesses gegen die des Alkohols ausgetauscht werden. Dieser Schluss wird weiter durch die unten angegebenen zwei Reihen der Versuche bestätigt, die ebenfalls unter Verwendung von zwei Arten der schweren Alkohole $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{DOH}$ durch-

geführt wurden, doch der Gehalt dieser Arten der Alkohole an D war miteinander praktisch gleich und grösser als die oben benutzten.

Polymerisationsversuch in 10.4%-C₂H₅OD und in 9.8%-C₂H₄DOH. Der zu diesem Versuch benutzte 10.4%-C₂H₅OD wird, genau so wie schon oben angegeben wurde, durch die Austauschreaktion gewöhnlichen Alkohols gegen schweres Wasser während 9.8%-C₂H₄DOH durch die Verdünnung von reinem Äthyl-*d*-ol C₂D₅OH unter Zusatz von gewöhnlichem Alkohol hergestellt. Deshalb handelt es sich bei diesem letzteren Fall um ein Gemisch aus C₂D₅OH und C₂H₅OH, dessen gesamter Gehalt an D, d.h. die atomare Konzentration von D im daraus durch Verbrennung entstehenden Wasser, 9.8% beträgt. Der zur Bereitung dieses Gemisches verwendete reine Äthyl-*d*-ol C₂D₅OH wird aus dem von Norsk Hydroelektrisk bezogenen 99.6%-C₂D₅OD durch die Austauschreaktion gegen gelöschten Kalk gewonnen. Das Polymerisationsprodukt, das in diesen beiden Arten der schweren Alkohole gebildet wird, wird immer ohne weiteres, d.h. ohne es mit Toluol auszuwaschen, direkt im Vakuum bei 300° sechs Stunden lang erwärmt. Das auf diese Weise unter den möglichst gleich bleibenden Bedingungen vom Alkohol so weit wie möglich befreite Produkt wird im Strom von reinem Sauerstoff sorgfältig bis zu Wasser verbrannt und die Dichte des so gewonnenen Wassers, nachdem es nach der schon oben angegebenen Methode gereinigt worden ist, schwebemetricisch bestimmt. Die letzten Spalten der Tabellen 6 und 7 geben den korrigierten (vgl. oben) Dichteüberschuss $\Delta s_0 (\gamma)$ des so gewonnenen und gereinigten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber an.

Tabelle 6. Polymerisationsversuch in 10.4%-C₂H₅OD.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	$\Delta s_0 (\gamma)$	Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	$\Delta s_0 (\gamma)$
1	0.833	0.570	8	5	0.399	0.277	20
2	0.977	0.680	16	6	0.681	0.471	23
3	0.679	0.474	9	7	1.077	0.743	10
4	0.701	0.487	20	8	0.991	0.683	23

Mittelwert von $\Delta s_0 (\gamma) = 14.8 \pm 1.7$.

Tabelle 7. Polymerisationsversuch in 9.8%-C₂H₄DOH.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	$\Delta s_0 (\gamma)$	Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	$\Delta s_0 (\gamma)$
1	0.578	0.405	16	9	0.984	—	31
2	0.668	0.462	13	10	0.926	0.650	14
3	0.864	0.601	11	11	1.002	0.703	27
4	0.888	0.615	13	12	0.803	0.565	12
5	0.808	0.564	27	13	0.875	0.611	9
6	0.634	0.442	15	14	0.561	0.388	15
7	0.641	0.441	17	15	0.923	0.644	6
8	0.516	0.364	11	16	1.061	0.736	6

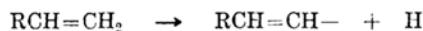
Mittelwert von $\Delta s_0 (\gamma) = 15.1 \pm 1.2$.

Rechnet man den unterhalb jeder Tabelle angegebenen direkt gefundenen Mittelwert von $\Delta s_a(\gamma)$ zu dem Fall um, wo der Gehalt des benutzten Alkohols an D gerade 10% beträt, so ergibt er bei dem Versuch in Tabelle 6 $\Delta s_a(\gamma) (10\% - C_2H_5OD) = 14.2 \pm 2 \gamma$ und bei dem Versuch in Tabelle 7 $\Delta s_a(\gamma) (10\% - C_2H_4DOH) = 15.4 \pm 2 \gamma$. Diese beiden Werte von $\Delta s_a(\gamma)$ stimmen aber innerhalb des Messfehlerbereiches ganz überein. Dadurch wird nämlich die oben angegebene Annahme weiter bestätigt, dass praktisch keine H-Atome im Styrolmolekül während seines Polymerisationsprozesses nicht genügend bis zur Austauschreaktion gegen die des Alkohols oder allgemein gesagt gegen die des Lösungsmittels gelockert werden. Der Dichteüberschuss von 2 γ des resultierten Wassers, der wohl innerhalb des Messfehlerbereiches der vorliegenden Versuche liegt, entspricht etwa einem in 32000 H-Atome, das gegen die des schweren Alkohols ausgetauscht wird. Da aber das bei dem vorliegenden Versuche gebildete Polystyrol, wie schon oben angegeben, durchschnittlich etwa 3200 H-Atome in einem Molekül enthält, kann die Anzahl der austauschbaren H-Atome nicht mehr als eins pro zehn Stück Polystyrolmoleküle sein.

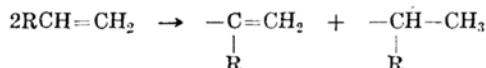
Diskussion der Ergebnisse. Nach dem Versuch von Walters⁽⁷⁾ wird gefunden, dass bei der Kettenpolymerisation von Formaldehyd in schwerem Wasser D₂O keine D-Atome im gebildeten α -Polyoxymethylen eingebaut werden. Dieses Ergebnis wird von dem Verfasser durch die wahrscheinlichste Annahme gedeutet, dass keine H-Atome im Formaldehydmolekül während seines Polymerisationsprozesses ihre Bindung zu C-Atome aufgeben. Dieselbe Annahme liegt auch sehr nahe beim vorliegenden Fall für die Kettenpolymerisation von Styrol, weil wir keinen Austausch der H-Atome des Styrols bzw. Polystyrols gegen die des Alkohols gefunden haben. Auf Grund dieser Annahme wollen wir deshalb den Mechanismus der Kettenpolymerisation des Styrols näher bei Licht betrachten.

I. Keimbildungsprozess. Als den plausiblen Mechanismus für diesen ersten Schritt der Polymerisation kommen mindestens vier Möglichkeiten in Betracht:⁽⁸⁾

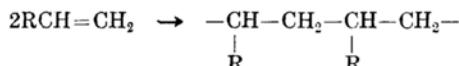
(1) Ein Monomermolekül wird in zwei Teile wie z.B. in ein freies Radikal und ein H-Atom gespalten:



(2) Aus zwei Monomermolekülen entstehen durch die Wanderung eines H-Atoms zwei freie Radikale:



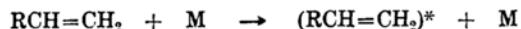
(3) Durch die Vereinigung zweier Monomermoleküle entsteht ein freies Radikal:



(7) W. D. Walters, *Z. phys. Chem., A* **182** (1938), 275.

(8) G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, *Z. phys. Chem., B* **43** (1939), 385. P. G. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 241.

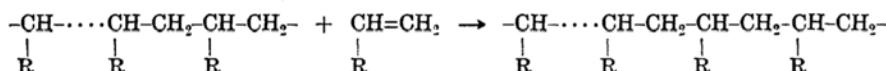
(4) Durch das Zusammenstossen gegen das andere dritte Molekül M wird das Styrolmoleköl angeregt und dadurch wird ein Polymerisationsfähiges angeregtes Monomerumoleköl ($\text{RCH}=\text{CH}_2$)^{*} gebildet:



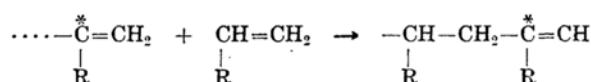
Unter diesen vier Möglichkeiten sind die ersten zwei (1) und (2) im Lichte der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht so wahrscheinlich wie die anderen, weil nach diesen beiden Mechanismen eventuell die Austauschreaktion der H-Atome des Styrols gegen die des Lösungsmittels stattfinden kann. Als ebenso wenig wahrscheinlich kommt der dritte Mechanismus (3) aus dem energetischen Grund in Wegfall,⁽⁸⁾ obwohl dieser Mechanismus keine Aufgebung der C-H-Bindung braucht und allein in diesem Punkt mit dem vorigen Befund der Nichttauschbarkeit der H-Atome des Styrols in Widerspruch steht. Auf diese Weise bleibt nur noch der zuletzt angegebene Mechanismus (4) als der wahrscheinlichste für den Keimbildungsprozess übrig. Danach wird nämlich die Polymerisationskette der Styrols durch die Bildung eines angeregten Monomerumoleküls abgelöst.

II. Kettenwachstumsprozess. Als den Mechanismus dieses eigentlichen Polymerisationsprozesses sind mindestens zwei Möglichkeiten denkbar:⁽⁸⁾

(1) Das wachsende Polymerumoleköl ist eine Art freies Radikal. Es wächst dank seiner freien Valenzen nach dem Schema an:



(2) Die andere Möglichkeit des Kettenwachstumsprozesses besteht darin, dass der wachsende Polymer an seinem einen Ende immer angeregt ist und an diesem angeregten Ende das weitere Monomerumoleköl verbindet:



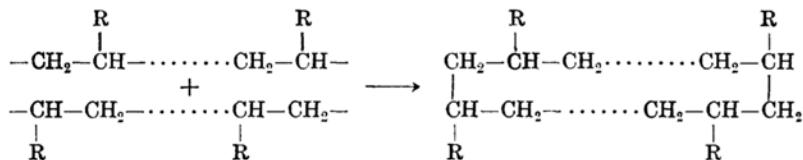
Da aber bei diesem letzteren Mechanismus (2) ein H-Atom von dem zu verbindenden Monomerumoleköl zu dem wachsenden Polymerumoleköl transportiert werden muss, erscheint er im Lichte der vorliegenden Versuchsergebnisse noch weniger wahrscheinlich als der erstere (1). Zu derselben Ansicht sind auch alle anderen Autoren durch ihre eigenen Versuche gekommen.⁽⁸⁾

III. Kettenabbruchsprozess. Unter den drei Teilprozessen der Kettenpolymerisation von Styrol ist dieser zuletzt verlaufende Abbruchsprozess am schwierigsten zu verstehen. Wir wollen deshalb unter den ziemlich vielen denkbaren Möglichkeiten nur folgende zwei in Betracht ziehen:

(1) Die freien Valenzen des wachsenden Polymers, falls er als eine Art freies Radikal aufgefasst werden kann, werden durch irgendeinen der

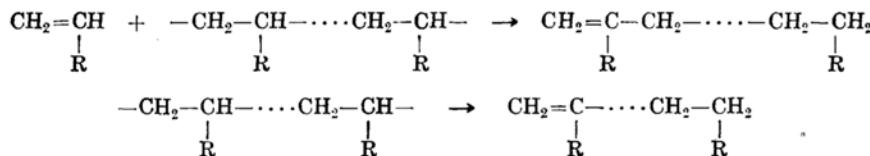
unten angegebenen Mechanismen abgesättigt und dadurch die Polymerisationskette abgebrochen.

(a) Ringschliessung. Diese kann entweder intermolekular, d.h. zwischen mehr als zwei Molekülen, etwa nach dem Schema:



oder intramolekular, d.h. zwischen der beiden Enden eines Riesenpolymermoleküls stattfinden.⁽⁹⁾

(b) Inter- bzw. intramolekulare Wanderung der H-Atome, wie etwa nach dem Schema:



Falls aber dieser letztere Prozess (b) wirklich massgebend ist, dürfte diese Wanderung der H-Atome, genau so wie dies Fredenhagen und Bonhoeffer⁽¹⁰⁾ bei ihrem Studium über die Canizzarosche Reaktion angenommen haben, durch die Bildung einer lockeren Zwischenverbindung stattfinden,⁽¹¹⁾ weil sonst die in dem vorliegenden Versuch bestätigte Nicht-austauschbarkeit der H-Atome des wachsenden Polymers gegen die des Lösungsmittels schwer zu erklären ist.

(2) Das Wachstum des Kettenmoleküls kann aber auch bloss durch die immer weiter fortlaufende Polymerisationsreaktion verhindert werden, weil dadurch erstens der sterische Faktor des wachsenden Polymers d.h. die Aktivierungsentropie der Reaktion und zweitens die Konzentration des zurückbleibenden Monomers immer weiter abnimmt. Infolge dieser beiden Einflüsse nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion nach und nach ab und zum Schluss kann sie fast unmessbar so klein werden. Über den Endzustand des dabei resultierenden Polymerisationsprodukts können wir bis auf weiteres nichts Genaueres sagen. Aber unter den vielen denkbaren Mechanismen mag auch die Möglichkeit bestehen, dass das Polymerisationsprodukt bis zu einem gewissen Grad die Natur des freien Radikals behält. Diese Annahme, für deren Bestätigung offensichtlich noch weitere experimentelle Versuche erforderlich sind und dafür u.a. die thermoochemische Untersuchung aussichtsreich sein dürfte, kann aber auch aus dem heutigen Zustand der Valenztheorie vielleicht nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, wenn man u.a. die Tatsache ins Auge fasst, dass das Polymerisationsprodukt eine ungeheuer grosse Anzahl von π -Elekt-

(9) H. Dostal und H. Mark, *Angew. Chem.*, **50** (1937), 348.

(10) H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, *Z. phys. Chem., A* **181** (1938), 379.

(11) Dasselbe können wir auch von dem unter (2) beim Keimbildungsprozess und unter (2) beim Kettenwachstumsprozess hingewiesenen Mechanismus sagen.

ronen bzw. „Elektronen zweiter Art“⁽¹²⁾ in einem Molekül enthält. Dank der von dieser grossen Anzahl Elektronen zweiter Art bewirkten Mesomerie kann das Polymermolekül trotz seiner ungesättigten Natur doch eventuell in einem befriedigend stabilen Zustand existieren.

Wie schon oben gefunden wurde, hält das in Alkohol polymerisiert gebildete Polystyrolmolekül einige Molekül Alkohol so fest an bzw. in sich, dass sie durch blosses Auswaschen mit Toluol oder milde Erwärmung nicht vollständig zu entfernen sind. Über den Mechanismus dieser festen Anlagerung der Alkoholmoleküle an dem Polymerisationsprodukt kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: entweder sind die Alkoholmoleküle im knäuförmigen Riesenmolekül des Polymers mechanisch eingeschlossen oder sie sind an irgendwelchen Stellen des Polymermoleküls durch seine Residualvalenz halbchemisch verbunden. Mit jeder dieser Annahmen können wir die gefundene Tatsache wohl erklären, dass der Gehalt des Polymerisationsprodukts an Alkohol durch starke Erwärmung des ersteren beträchtlich verringert wird. Falls nämlich nach der ersten Annahme die Alkoholmoleküle im knäuförmigen Riesenmolekül des Polymerisats eingeschlossen sind, nimmt wegen der bei hohen Temperaturen immer heftiger werdenden „intramolekularen Brownschen Bewegung“⁽¹³⁾ des Kettenmoleküls des Polymers die Gelegenheit zu, dass die darin eingeschlossenen Alkoholmoleküle ausgeschleudert werden. Wenn dagegen, wie zweitens angenommen wird, die Alkoholmoleküle an dem Polystyrolmolekül halbchemisch verbunden sind, muss die Anzahl der Alkoholmoleküle mit steigender Temperatur stark zunehmen, die dank ihrer thermischen Schwingung vom Polystyrolmolekül abgerissen werden. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, ist weiterhin noch eine eingehende Untersuchung über die Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad des gebildeten Polymers und dessen Gehalt an (schwerem) Alkohol erforderlich.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakuzyuto-Sinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

*Osaka-Teikoku-Daigaku
Rigaku-bu
Kagaku-Kyositu
(Chemisches Institut der
wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka.
und
Siomi Rikagaku Kenkyu-syo
(Siomi Institut für physikalische
und chemische Forschung)*

(12) E. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937), 752, 827.

(13) Vgl. E. Jenkel, *Z. Elektrochem.*, **45** (1939), 206.