

Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols in Lösung*

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1957)

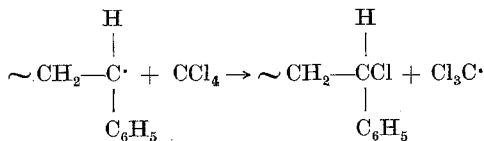
Es wird versucht, näheren Einblick in den Mechanismus der Polymerisation des Styrols in Mischung mit aromatischen und aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen, bei Anregung mit Azo-isobuttersäurenitril und Benzoylperoxyd bei 70° C, zu gewinnen. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis lässt sich einheitlich durch Annahme eines Käfigeffektes im Sinne von *Matheson* deuten. Die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades vom Mischungsverhältnis ergibt für m-Dichlorbenzol das Fehlen einer Übertragungswirkung, für o-Chlortoluol eine Übertragungskonstante $C_L = 6,2 \cdot 10^{-5}$, für Dichloräthan $C_L = 1,1 \cdot 10^{-4}$. In m-Dichlorbenzol und in Dichloräthan entstehen praktisch chlorfreie Polymere, was im ersten Fall eine Übereinstimmung, im zweiten Fall aber ein Widerspruch zur Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bedeutet. In Mischung mit Tetrachloräthan liefert Styrol chlorhaltige Polymere.

Die chemische Einwirkung eines zunächst für indifferent gehaltenen Lösungsmittels auf die Polymerisation einer ungesättigten Verbindung wurde zuerst bei der Polymerisation von Styrol in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff beobachtet¹. Die bei diesen Versuchen gebildeten Polymeren enthielten Chlor chemisch gebunden, und zwar bis zu 25%. Die heute allgemein angenommene Erklärung für diese Erscheinung

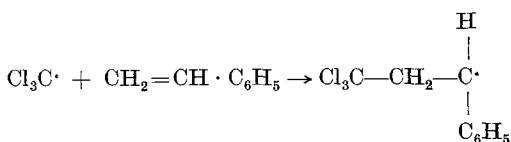
* Herrn Prof. Dr. F. Wessely mit den besten Wünschen zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, Österr. Chem.-Ztg. 41, 182 (1938).

haben *Mayo* und Mitarbeiter gegeben². Die wachsenden Ketten haben als freie Radikale die Fähigkeit, mit Tetrachlorkohlenstoff zu reagieren (Übertragungsreaktion):



Das CCl_3 -Radikal reagiert mit dem Monomeren und ruft so das Wachstum einer neuen Kette hervor:



Eine solche Übertragungsreaktion führt, wie man leicht einsieht, auch zu einer Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades des Polymeren. Je häufiger sie stattfindet, um so kleiner wird der mittlere Polymerisationsgrad der Polymeren gegen die mittlere kinetische Kettenlänge der Polymerisationsreaktion. Gerade dieses zweite Kriterium wurde in der Folge in großem Umfang benutzt, um die Übertragungswirkung von Lösungsmitteln bei der Polymerisation von verschiedenen Monomeren zu bestimmen³. Aus der Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades wird die Übertragungskonstante C_L berechnet, die das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der oben angeführten Übertragungsreaktion, k_4 , zu der der Wachstumsreaktion, k_2 , ist.

Dieses Verfahren ist nicht völlig eindeutig, da die kinetischen Ansätze, die benutzt werden, für eine Mischung von Flüssigkeiten nicht mit gleicher Strenge gegeben sind, wie das für eine Gasmischung der Fall wäre. Um so wichtiger ist es, solche Ergebnisse durch die Untersuchung des chemischen Einbaus der betreffenden Stoffe zu stützen. Versuche mit halogensubstituierten Aromaten zeigten nun, daß ein solcher Einbau, wenn überhaupt, so in einem viel geringeren Maße stattfindet, als es die aus den Polymerisationsgraden berechnete Übertragungskonstante fordern würde⁴. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde die Anschauung entwickelt, daß für aromatische Verbindungen eine

² *F. R. Mayo*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943). — *R. A. Gregg* und *F. R. Mayo*, ibid. **70**, 2373 (1948).

³ Vgl. die Übersicht von *J. W. Breitenbach*, Z. Elektrochem. **60**, 286 (1956).

⁴ *J. W. Breitenbach*, Makromol. Chem. **8**, 147 (1952).

Übertragung ohne chemischen Einbau möglich sein soll⁵. Unserer Meinung nach ist diese Hypothese wenig befriedigend.

Die Ergebnisse für die Übertragungskonstanten der Lösungsmittel wurden vorwiegend bei der thermischen Polymerisation gewonnen. Hier ist der Mechanismus und die Kinetik der Startreaktion der Polymerisation noch nicht völlig geklärt und daraus ergibt sich eine weitere Unsicherheit in der Auswertung der Übertragungsversuche. Es schien uns deshalb wichtig, Versuche mit definierten Startersubstanzen auszuführen und außerdem auch aliphatische, halogensubstituierte Lösungsmittel zu verwenden, bei denen nach den Ergebnissen mit Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff ein enger Zusammenhang zwischen Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades und chemischem Einbau vorhanden ist. Da die chlorierten Methanderivate wegen ihrer großen Flüchtigkeit unbequem zu handhaben sind, haben wir Äthanderivate verwendet.

Experimentelles und Ergebnisse

Es werden in der vorliegenden Arbeit drei experimentelle Größen diskutiert, nämlich Polymerisationsgeschwindigkeit, mittlerer Polymerisationsgrad und Halogengehalt der Polymeren.

Die Polymerisationsanregung erfolgte, um möglichst klare kinetische Verhältnisse zu haben, durch Azo-isobuttersäurenitril (AIBN); zur Herstellung von Polymeren, die auf ihren Halogengehalt untersucht werden sollten, wurde aber Benzoylperoxyd (BPO) verwendet, da der Stickstoff der Nitrilgruppe des eingebauten Starterbruchstückes bei der azidimetrischen Halogenbestimmung stört. Die Durchführung der Polymerisationsversuche (Vorbereitung der Proben im Hochvak.), Bestimmung des Polymerisationsumsatzes und Charakterisierung der Polymerate durch Viskositätsmessungen (Viskositätszahl) geschah in bekannter Weise.

Die Halogenbestimmung an stickstofffreien Substanzen erfolgte nach der Spiralrohrmethode nach *Pregl* mit azidimetrischer Titration⁶. Die Polymeren wurden im Sauerstoffstrom bei 900°C über Quarzwolle verbrannt und die Verbrennungsgase durch ein Spiralrohr, gefüllt mit zirka 10%igem, gegen Methylrot-Methylenblau-Mischindikator neutralisiertem Wasserstoffperoxyd geleitet. Nach der Verbrennung wurde die Absorptionsflüssigkeit mit zirka 6 ml Wasser aus dem Spiralrohr gespült und mit 0,01 n KOH neutralisiert. Nach Ansäuern mit zirka 0,06 ml 0,01 n H₂SO₄ und Verkochen des CO₂ wurde mit 0,01 n KOH gegen obigen Mischindikator auf denselben Farnton titriert, auf den das Wasserstoffperoxyd eingestellt worden war. Zur Kontrolle ist mehrmalige Hin- und Rüktitration erforderlich. Das Endvolumen an verbrauchter KOH ergibt sich als Differenz:

$$\Sigma \text{ ml KOH} - \Sigma \text{ ml H}_2\text{SO}_4 = v.$$

⁵ F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6133 (1953).

⁶ Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chem. Institutes der Universität Wien ausgeführt. Wir sind Herrn *J. Zak* für die überaus sorgfältige Ausführung zu Dank verpflichtet.

Die experimentellen Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen 1 und 2 angeführt.

Tabelle 1. Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln bei 70°C und Startung mit AIBN

Mischungsverhältnis Mole Lsgsm./ Mol Styrol	$c_S \cdot 10^3$ Starterkonz. Mole · l ⁻¹	Polymerisationsdauer in Std.	$u \cdot 10^2$ Monomerumsatz in Bruchteilen	[η] Viskositätszahl in ml · g ⁻¹	\bar{P}^7 mittlerer Polymerisationsgrad
m-Dichlorbenzol					
4,98	3,72	1,0	4,64	20,9	219
8,98	2,29	2,0	6,16	18,0	182
13,22	1,61	2,5	6,25	15,9	157
o-Chlortoluol					
0,16	6,70	1,0	7,22	51,4	679
1,00	3,86	1,0	5,69	48,2	621
4,38	4,15	1,5	6,87	22,0	233
8,72	2,29	2,0	6,16	17,3	173
13,11	1,58	2,5	5,92	15,6	153
1,1,2,2-Tetrachloräthan					
1,06	2,83	2,5	10,99	48,9	631
3,26	6,11	2,0	12,10	22,1	235
5,48	4,77	2,5	13,18	18,3	187
7,17	12,85	1,5	12,01	11,5	105
7,17	24,68	1,0	10,49	9,6	84
1,2-Dichloräthan					
19,6	1,17	4,0	7,15	18,8	134
31,9	0,74	5,0	6,07	11,6	106
43,2	0,41	5,25	4,28	12,9	121
48,4	0,49	9,0	7,13	10,5	94

Polymerisationsgeschwindigkeit

Unter der Voraussetzung, daß keine wesentlichen Unterschiede in den Reaktionsfähigkeiten der in dem polymerisierenden System entstehenden Radikale auftreten, gilt für die Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 die Beziehung

$$v_2 = (k_0 k_2^2 / k_3)^{1/2} c_S^{1/2} c_M, \quad (1)$$

worin k_0 , k_2 , k_3 die Geschwindigkeitskonstanten des Starterzerfalls, der Wachstums- und Abbruchsreaktion bedeuten und c_M und c_S für die Konzentrationen an Monomeren und Starter stehen.

⁷ Berechnet nach der von J. W. Breitenbach, A. Renner, H. P. Frank und E. Kindl, Mh. Chem. 81, 455 (1950), angegebenen Beziehung aus den in Toluol gemessenen Viskositätszahlen.

Tabelle 2. Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln bei 70°C und Startung mit BPO

Mischungsverhältnis Mole Lsgsm./ Mol Styrol	$c_S \cdot 10^3$ Starterkonz. Mole · l ⁻¹	Polymerisationsdauer in Stdn.	$\alpha \cdot 10^2$ Monomerumsatz in Bruchteilen	[η] Viskositätszahl ml · g ⁻¹	\bar{P}^7 mittlerer Polymerisationsgrad	% Chlor im Polymeren
m-Dichlorbenzol						
2,04	4,84	1,5	4,41	43,3	542	—
2,40	4,34	1,5	4,21	40,8	503	—
3,58	8,37	1,0	3,91	27,6	310	< 0,01
7,27	4,64	2,0	5,14	22,0	233	< 0,01
13,25	2,69	2,0	3,97	17,7	179	< 0,01
o-Chlortoluol						
10,4	1,22	3,0	4,10	26,7	297	—
20,3	0,65	4,0	3,41	21,2	223	—
1,1,2,2-Tetrachloräthan						
3,27	3,24	1,0	2,74	31,8	370	0,57
3,27	3,98	3,0	10,12	28,0	314	0,65
7,17	8,35	2,0	8,12	16,4	163	0,31
1,2-Dichloräthan						
0,99	0,77	4,5	5,34	112,3	1795	—
1,98	1,09	4,5	6,09	71,1	1020	—
2,92	15,83	1,0	5,25	23,4	252	0,07
3,22	29,60	1,0	6,19	18,9	194	< 0,01
9,42	11,38	2,75	10,5	12,6	117	< 0,01
18,26	1,75	4,5	6,72	16,3	161	—
21,4	4,72	5,0	11,4	11,4	103	0,14
21,4	2,38	5,5	8,83	13,4	128	0,09
21,4	0,78	5,5	5,22	18,3	187	—

Eine weitere Voraussetzung dieser einfachen Beziehung ist die, daß entweder alle beim Zerfall des Starters entstehenden Radikale die Polymerisation anregen oder doch zumindest ein von den Reaktionsbedingungen unabhängiger Bruchteil dazu ausgenutzt wird. Wir haben schon in einer früheren Arbeit gezeigt⁸, daß weder bei der Anregung mit BPO, noch bei einer Anregung mit AIBN eine 100%ige Radikalausnutzung besteht. Man kann diese Tatsache durch einen Käfigeffekt deuten⁹. Die Radikale entstehen paarweise und es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu ihrer chemischen Vereinigung, bevor sie weit genug auseinander diffundiert sind, um als von einander unabhängige kinetische Einheiten betrachtet werden zu können. Nimmt man nun

⁸ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 83, 724 (1952).

⁹ M. S. Matheson, J. Chem. Physics 13, 584 (1945).

an, daß das Entkommen aus dem Käfig durch eine Reaktion mit einem benachbarten Styrolmolekül, das einen Teil der Käfigwand bildet, erleichtert wird, so kann man erwarten, daß durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels die Entweichungswahrscheinlichkeit herabgesetzt und damit die Radikalausbeute bei der Polymerisation vermindert wird.

Es lautet daher die Stationaritätsbedingung für die Startreaktion:

$$f k_0 c_S = k_1 c_R c_M; \quad (2)$$

worin c_R die Konzentration der Starterradikale und f den unter den jeweiligen Versuchsbedingungen zum Polymerisationsstart ausgenutzten Bruchteil der Starterradikale bedeutet. Der kinetische Ansatz nach *Matheson* verlangt eine Abhängigkeit des Nutzeffektes f von der Monomerkonzentration nach

$$1/f = 1 + (k_x/k_1) (1/c_M), \quad (3)$$

worin k_x die Geschwindigkeitskonstante der Radikalkombination ist.

Unter Berücksichtigung der nicht 100%igen Radikalnutzung muß man an Stelle von Gl. (1) schreiben:

$$-(dc_M/dt) = v_2 = (f k_0 k_2^2/k_3)^{1/2} c_S^{1/2} c_M. \quad (4)$$

Aus der Polymerisation des unverdünnten Styrols erhält man durch Kombination von Messungen der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades für

$$k_3/k_2^2 = 0,139 \quad (\text{bei } 70^\circ \text{C})$$

und kann damit aus Gl. (4) den Nutzeffekt des Starters berechnen und seine durch Gl. (3) gegebene Konzentrationsabhängigkeit überprüfen.

Zur Auswertung der in Tabelle 1 gegebenen Umsatzbestimmungen bei AIBN-Startung ist die direkte Verwendung von Gl. (4) nicht möglich, da wegen der hohen Zerfallskonstante des AIBN bei der Versuchstemperatur die Abnahme der Starterkonzentration während der Polymerisation berücksichtigt werden muß. Wie von verschiedenen Autoren festgestellt, zerfällt das AIBN streng nach erster Ordnung mit einer von der Art des Lösungsmittels praktisch unabhängigen Zerfallskonstante. Es ergibt sich nach eigenen Messungen für den Zerfall in Styrol bei 70° für k_0 ein Wert von

$$k_0 = 0,163 \quad (\text{h}^{-1}).$$

Vernachlässigt man wegen der geringen Umsätze die Änderung der Monomerkonzentration, so geht Gl. (4) über in

$$-(dc_M/c_M^0) = (f k_0 k_2^2/k_3)^{1/2} (c_S^0)^{1/2} \exp(-k_0 t/2) dt. \quad (5)$$

und ergibt nach Integration, unter Einführung des Umsatzes u

$$1 - (c_M/c_M^0) \equiv u = (2/k_0) (f k_0 k_2^2/k_3)^{1/2} (c_S^0)^{1/2} [1 - \exp(-k_0 t/2)]. \quad (6)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation ist damit gegeben zu

$$(v_2/c_M)_t=0 = u (k_0/2) [1 - \exp(-k_0 t/2)]^{-1}. \quad (7)$$

Die derart berechneten Anfangsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Anfangsgeschwindigkeiten und Starternutzeffekt bei AIBN-Startung bei 70°C

Mischungsverhältnis Mole Lsgsm./ Mol Styrol	$(c_S^0)^{1/2} \cdot 10^2$ (Mole/l) $^{1/2}$	$(v_2/c_M)_t=0$ Bruchteile/Std. $\cdot 10^2$	$(f k_0 k_z^2/k_b)^{1/2}$	$f \cdot 10^2$ Starternutzeffekt
m-Dichlorbenzol				
4,98	6,10	4,82	0,79	53,3
8,98	4,78	3,35	0,70	41,9
13,22	4,01	2,75	0,68	40,0
o-Chlortoluol				
0,16	8,18	7,61	0,93	73,7
1,00	6,21	5,91	0,95	76,8
4,38	6,44	4,77	0,74	46,7
8,72	4,78	3,35	0,70	41,9
13,11	3,97	2,64	0,67	37,6
1,1,2,2-Tetrachloräthan				
1,06	5,31	4,88	0,92	71,8
3,26	7,82	6,57	0,84	60,1
5,48	6,89	5,84	0,85	61,4
7,17	15,7	11,98	0,76	49,5
7,17	11,3	8,58	0,76	49,5
1,2-Dichloräthan				
19,6	3,42	2,09	0,61	31,9
31,9	2,71	1,48	0,55	25,5
43,2	2,02	1,04	0,52	22,6
48,4	2,22	1,12	0,50	21,7

Wie sich aus den Werten der Spalte 4 in Tabelle 3 ergibt, ist die einfache, von Gl. (1) verlangte Proportionalität der Anfangsgeschwindigkeit zur Wurzel aus der Starterkonzentration nicht erfüllt. Mit abnehmender Monomerkonzentration nimmt auch die Polymerisationsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Starterkonzentration ab, wie es durch Kombination der Gl. (3) und (4) verlangt wird. Die Abb. 1 bringt die von Gl. (3) verlangte Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Monomerkonzentration, die von den Werten der Spalte 5 in Tabelle 3 ziemlich gut erfüllt wird. Es zeigt sich, daß k_x , die Geschwindigkeitskonstante der Radikalkombination, etwa gleich der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenstartung, k_1 , ist.

Bei der BPO-Startung ist die Berechnung des Nutzeffektes in der bei AIBN-Startung gebrachten Weise nicht möglich, da die Zerfalls geschwindigkeit des Peroxyds infolge des hier auftretenden induzierten Zerfalls stark von der Art des Lösungsmittels und damit auch vom Mischungsverhältnis abhängt.

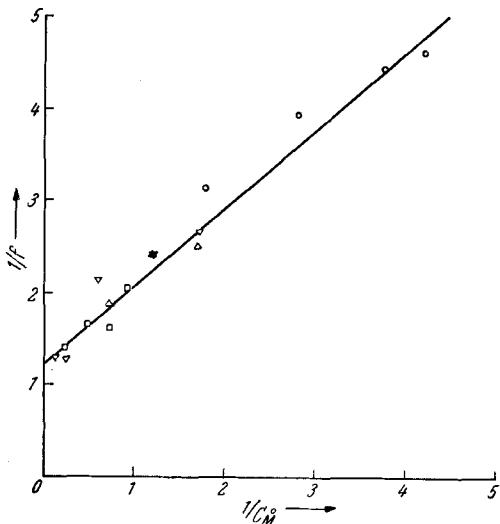


Abb. 1. Abhängigkeit des Starternutzeffektes von der Monomerkonzentration bei AIBN-Startung bei 70°. (Δ m-Dichlorbenzol, ∇ o-Chlortoluol, \square Tetrachloräthan, \circ Dichloräthan)

Mittlerer Polymerisationsgrad und Halogengehalt der Polymeren

Allgemein gilt, bei Berücksichtigung einer eventuellen Übertragungsfunktion von Monomerem, Starter und Lösungsmittel, für den mittleren Polymerisationsgrad die Beziehung

$$\frac{1}{\bar{P}} = (k_3/k_2 c_M) c_{RK} + C_L (c_L/c_M) + C_S (c_S/c_M) + C_M, \quad (8)$$

worin c_{RK} , c_L und c_S die Konzentrationen an Radikalketten, an Lösungsmittel und Starter und C_L , C_S und C_M die Übertragungskonstanten von Lösungsmittel, Starter und Monomerem bedeuten.

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist die stationäre Konzentration an Radikalketten nicht nur von der Starterkonzentration, sondern auch von der Konzentration des Monomeren abhängig. Um Gl. (8) möglichst voraussetzungslös auszuwerten, muß man daher die stationäre Konzentration an Radikalketten durch die jeweilige Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 ausdrücken.

$$\frac{1}{\bar{P}} - C_M - C_S (c_S/c_M) = (k_3/k_2^2 c_M) (v_2/c_M) + C_L (c_L/c_M). \quad (9)$$

Für die beiden Korrekturgrößen an $1/\bar{P}$ in Gl. (9), die die Übertragungswirkung des Monomeren und des BPO berücksichtigen und die aus der Polymerisation des unverdünnten Styrols erhalten werden können, ergaben eigene Versuche bei 70°

$$C_M = 9,6 \cdot 10^{-5} {}^{10} \quad \text{und} \quad C_{\text{BPO}} = 0,12 {}^{11}.$$

damit erhält man

$$1/\bar{P}_{\text{korr.}} = 1/\bar{P} - 9,6 \cdot 10^{-5} - 0,12 \cdot (c_{\text{BPO}}/c_M). \quad (10)$$

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse beim m-Dichlorbenzol. Analytisch läßt sich kein Halogengehalt in den Polymeren feststellen. Wenn man das als Beweis dafür nimmt, daß in analytisch nachweisbarem Umfang keine Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und m-Dichlorbenzol stattgefunden hat, so sollte die Beziehung gelten:

$$(1/P_{\text{korr.}}) (c_M/v_2) c_M = k_3/k_2^2 = \text{konst.} \quad (11)$$

Wie Tabelle 4 zeigt, ist diese Bedingung gut erfüllt.

Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Werte in der 3. Spalte der Tabelle 4 darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß diese nur für

Tabelle 4. Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bei Polymerisation in m-Dichlorbenzol

Starter	Mischungsverhältnis	$(1/P_{\text{korr.}}) (c_M/v_2) c_M$
BPO	2,04	0,142
	2,40	0,145
	3,58	0,118
	7,27	0,140
	13,25	0,144
AIBN	4,98	0,135
	8,98	0,145
	13,22	0,144

geschwindigkeiten aus den Umsätzen durchgeführt. Da auch für den mittleren Polymerisationsgrad die Anfangswerte nicht zugänglich sind, sondern die an den Polymerisaten gemessenen integralen Werte verwendet werden müssen, werden sich die Fehler zum Teil kompensieren. Der Einfluß der Verbreiterung der Verteilungsfunktion auf die Viskositätszahl bleibt dabei allerdings unberücksichtigt.

¹⁰ Unveröffentlichte Versuche.

¹¹ Vgl. Anm. 3 sowie weitere unveröffentlichte Versuche.

Die Zahlen der Tabelle 4 zeigen, daß beim m-Dichlorbenzol die Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit ebenso wie die Halogenbestimmung zu einem verschwindend kleinen Wert der Übertragungskonstante führt. Das ist besonders bemerkenswert, da bei thermischer Polymerisation von Styrol in Mischung mit m-Dichlorbenzol bei 140° zwar ebenfalls praktisch chlorfreie Produkte entstanden, aus der kinetischen Auswertung der mittleren Polymerisationsgrade aber doch eine Übertragungskonstante von $C = 1,4 \cdot 10^{-4}$ berechnet wurde. Das spricht dafür, daß die Kinetik der thermischen Polymerisation nicht exakt genug festgelegt ist, um eine solche Berechnung einwandfrei zu

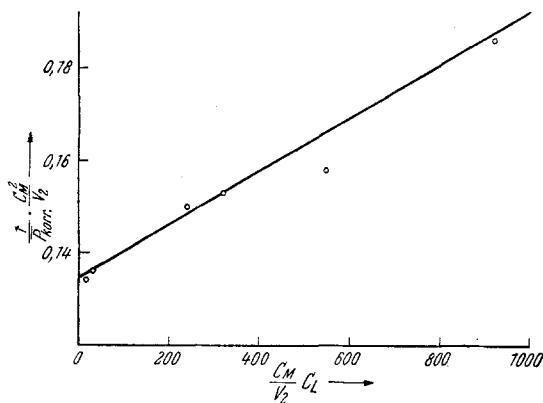


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bei Polymerisation in o-Chlortoluol bei 70° nach Gl. (9) und (10). (BPO- und AIBN-Startung)

ermöglichen. Dieser Umstand muß vielleicht auch bei der Beurteilung der von Mayo⁵ an Brombenzol erhaltenen Ergebnisse in Betracht gezogen werden, so daß doch auch dem Brombenzol und dem schon früher von uns untersuchten Chlorbenzol keine messbare Übertragungswirkung zukommt.

Bei den in o-Chlortoluol gewonnenen Polymeren reichten die Mengen für Halogenbestimmungen nicht aus. Die Auswertung der mittleren Polymerisationsgrade in der beschriebenen Weise wird in Abb. 2 gezeigt; aus der Neigung der Kurve ergibt sich für die Übertragungskonstante¹²

$$C_L = 6,2 \cdot 10^{-5}.$$

¹² Die Tatsache, daß bei der Polymerisation von Styrol in o-Chlortoluol ein, wenn auch kleiner, so doch endlicher Wert für die Übertragungskonstante erhalten wird, steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer, noch unveröffentlichter Versuche über thermische Polymerisation. Bei 140° C ergab sich aus der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades für die Übertragungskonstante ein Wert von $1,8 \cdot 10^{-4}$; in ungefährer Übereinstimmung damit entstanden Polymere mit Chlorgehalten von 0,1 bis 0,2%.

Etwas widerspruchsvoll sind die Ergebnisse der Halogenbestimmung bei den in Dichloräthanlösung gewonnenen Polymeren. Legt man das Hauptgewicht auf die beiden Versuche, bei denen praktisch chlorfreie Polymerisate erhalten wurden, so würde das wieder eine Übertragungsfreie Polymerisation bedeuten. Im Widerspruch dazu steht allerdings die Auswertung der mittleren Polymerisationsgrade (Abb. 3), wobei man ziemlich eindeutig eine Übertragungskonstante von $C_L = 1,1 \cdot 10^{-4}$ erhält. Man muß entweder annehmen, daß doch die beiden Halogen-

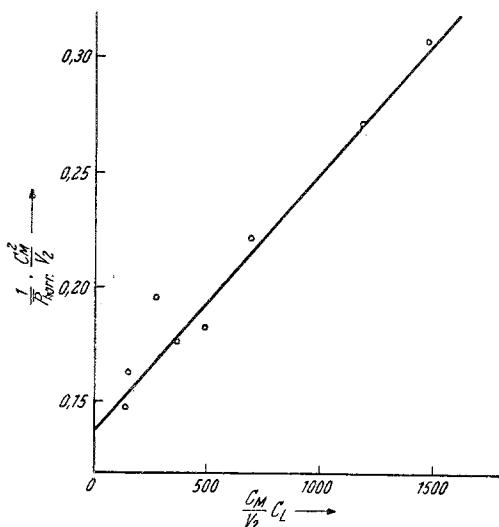


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bei Polymerisation in Dichloräthan bei 70° nach Gl. (9) und (10). (BPO- und AIBN-Startung)

bestimmungen fehlerhaft sind oder daß für die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades noch andere, bis jetzt nicht erfaßte Einflüsse verantwortlich sind. Die Klärung dieser Frage muß gegenwärtig offen bleiben.

Beim Tetrachloräthan spricht der analytisch feststellbare Chlorgehalt eindeutig für das Vorliegen einer Übertragungsreaktion. Eine Betrachtung der mittleren Polymerisationsgrade zeigt sogar, daß der Halogengehalt größer ist als einer Übertragungsreaktion entsprechen würde, was qualitativ den Verhältnissen, die seinerzeit bei Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoffzusatz gefunden wurden, entspricht.

Die Ergebnisse, die hier für die Übertragungsfunktion der vier verwendeten Flüssigkeiten erhalten wurden, scheinen uns deshalb interessant zu sein, weil sie zeigen, daß schon bei verhältnismäßig nahe verwandten Substanzen große Unterschiede festzustellen sind. Das konventionelle

Verfahren, allein aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades vom Mischungsverhältnis Übertragungskonstante zu berechnen¹³, darf in seiner Bedeutung nicht überschätzt werden. Aber selbst die Berücksichtigung der Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Mischungsverhältnis führt, wie die Versuche mit Dichloräthan zeigen, nicht immer zu klaren Verhältnissen. Zweifellos wird nur eine Verbreiterung des experimentellen Materials auch in solchen Fällen eine Klärung bringen können.

¹³ Vgl. etwa *G. S. Misra* und *R. N. Chadha*, Makromol. Chem. **23**, 134 (1957).