

Polymerisation.

Allgemeiner Teil.

Von

JOHANN WOLFGANG BREITENBACH, Wien.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	304
B. Charakterisierung der hochmolekularen Produkte	306
1. Osmotische Messungen	306
2. Viscositätsmessungen	306
3. Chemischer Aufbau	310
4. Dipolmomente	311
5. Absorptions- und RAMAN-Spektren	312
6. Magnetische Suszeptibilität	313
7. Thermochemische Messungen	313
C. Katalysatoren	315
1. Sauerstoff, organische Peroxyde und Ozonide	315
2. Organische Substanzen, die in freie Radikale zerfallen	326
3. Anorganische Halogenverbindungen	328
4. Alkalimetalle	330
5. Floridin	331
6. Schwermetallsulfide	332
7. Säuren	332
D. Stabilisatoren	333

A. Einleitung.

Im folgenden wird versucht, einige allgemeine Gesichtspunkte klarzustellen, die sich aus kinetischen Versuchen an katalysierten Polymerisationsreaktionen ergeben, und zwar vorzüglich an solchen, die zu hochpolymeren Produkten führen, und die wir nach STAUDINGER als Makropolymerisationen bezeichnen. Die Sonderstellung dieser Reaktionen, durch die ein solcher Versuch gerechtfertigt wird, ist in ihrem Mechanismus begründet. Es handelt sich um *Kettenreaktionen*¹, bei denen im einfachsten Falle die Reaktionsprodukte mit den ab-

¹ Die Ähnlichkeit und zugleich auch die Unterschiede zu den in Gasphase verlaufenden Kettenreaktionen zeigt am besten eine Gegenüberstellung der für die beiden Fälle gültigen, möglichst vereinfachten Reaktionsschemen:

laufenden Reaktionsketten identisch sind¹. Daß ein solch eigenartiger Vorgang von erheblichem Interesse ist, liegt auf der Hand; andererseits aber ergibt sich daraus eine gewisse Beschränkung; Dimerisationen und ähnliche Reaktionen, die man als einfache Additionen deuten kann, fallen aus dem vorgesteckten Rahmen².

Das für die Makropolymerisation aufgestellte Reaktionsschema hat natürlich nur dann eine wirkliche Bedeutung, wenn es gelingt, seine einzelnen Teile mit chemischem Leben zu erfüllen. Die Untersuchung der unkatalysierten, sei es thermisch oder photochemisch angeregten Polymerisation hat es nun bis heute noch nicht möglich gemacht, den Chemismus der einzelnen Teilreaktionen eindeutig zu klären. Die Polymerisationsbeeinflussung durch Beschleuniger und Verzögerer eröffnet hierzu neue Möglichkeiten und darin liegt ihre theoretische Bedeutung.

Auf eine grundsätzliche Schwierigkeit muß allerdings hingewiesen werden³: da der Elementarakt bei der Bildung von Makromolekeln überwiegend in der Reaktion einer sehr großen, praktisch unbeweglichen Molekel mit dem Monomeren besteht, erscheint es zweifelhaft, ob hier die üblichen Stoßzahlformeln angewandt werden können. So weit man an den bis jetzt vorliegenden Versuchen, vorwiegend in flüssiger Phase, sehen kann, scheint aber doch die Anwendung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen der wachsenden Kette (Wachstums- und Abbruchsreaktion) möglich zu sein.

Für fast alle hierhergehörigen Arbeiten ist darüber hinaus noch die Annahme wesentlich, daß die Größe der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen von der Länge der wachsenden Kette unabhängig ist.

Die in Betracht kommenden Untersuchungen sind nicht sehr zahlreich; unter den polymerisierenden Substanzen nimmt das *Styrol* eine gewisse Sonderstellung ein, da bei dieser Substanz auch die rein thermische Polymerisation verhältnismäßig leicht beobachtet werden kann.

Die Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit ist meist verhältnismäßig einfach, da sich die polymeren Produkte von den monomeren Stoffen in vielen Eigenschaften (Dichte, Brechungsindex, Siedepunkt, Viscosität, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit) stark unterscheiden; damit ist aber noch nicht allzu viel gewonnen; um den Reaktionsmechanismus kennenzulernen, bedarf es einer möglichst eingehenden Untersuchung der hochpolymeren Produkte. Deshalb sei zunächst ein kurzer Überblick der hier angewandten Methoden gegeben.

	Kettenreaktion	Polymerisationsreaktion
Bruttovorgang	$A + B \rightarrow C$	$nA \rightarrow A_n$
Startreaktion	$A \rightarrow 2X$	$A \rightarrow X$
Kette	$X + B \rightarrow C + Y$ $Y + A \rightarrow C + X$ usw.	$X + A \rightarrow X_1$ $X_1 + A \rightarrow X_2$ $X_2 + A \rightarrow X_3$ usw.
Abbruchsreaktion	$X \rightarrow$ inaktiv $Y \rightarrow$ inaktiv	$X_n \rightarrow$ inaktiv

¹ Vgl. J. W. BREITENBACH: Mh. Chem. 71, 275 (1938). Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß diese Auffassung der Makropolymerisationen durch die im folgenden noch ausführlich zitierten Arbeiten H. STAUDINGERS und seiner Mitarbeiter in die Wege geleitet und ausgebaut wurde.

² Damit soll nicht gesagt sein, daß Polymerisationen zu niedrig molekularen Produkten immer nach einem einfachen Additionsmechanismus verlaufen. Die Untersuchung der Wärmepolymerisation des Äthylens [H. H. STORCH: J. Amer. chem. Soc. 57, 2598 (1935)] und besonders die Induktion der Äthylenpolymerisation durch Methylradikale [O. K. RICE, D. V. SICKMAN: Ebenda 57, 1384 (1935)] zeigt deutlich, daß auch in einem solchen Falle eine Kettenreaktion vorliegen kann.

³ Vgl. L. RUBANKOWSKI: Chem. J. Ser. W, J. physik. Chem. (russ.) 5, 3 (1934).

B. Charakterisierung der hochpolymeren Produkte.

Von grundlegender Wichtigkeit ist zunächst die Kenntnis des Molgewichts der Polymeren. Seine Ermittlung ist aus zwei Gründen schwierig; erstens ist es sehr hoch und zweitens sind die Polymerisate keine einheitlichen Stoffe.

1. Osmotische Messungen.

Als die theoretisch am wenigsten bedenkliche Methode erscheint die direkte Messung des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen der Polymeren¹. Praktisch ergibt sich zunächst die Schwierigkeit, daß nur fraktionierte, d. h. gegenüber den ursprünglichen Produkten stark vereinheitlichte Polymere gemessen werden können². Weiter muß man beachten, daß die Lösungen der synthetischen Hochpolymeren schon bei hoher Verdünnung Abweichungen vom VAN'T HOFF'schen Gesetz zeigen.

Tabelle 1. Osmotischer Druck eines fraktionierten Polystyrols vom Molgewicht 420 000 bei 27° C in Toluollösung³.

Konzentration Mol/l	Osmotischer Druck in Atm.		Konzentration Mol/l	Osmotischer Druck in Atm.	
	gemessen	berechnet nach VAN'T HOFF		gemessen	berechnet nach VAN'T HOFF
1,19 · 10 ⁻⁵	0,52 · 10 ⁻³	0,29 · 10 ⁻³	4,67 · 10 ⁻⁵	5,6 · 10 ⁻³	1,15 · 10 ⁻³
2,36 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻³	0,58 · 10 ⁻³	6,9 · 10 ⁻⁵	12,0 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻³

Eine Extrapolation auf die Konzentration Null ist bei diesen hohen Molgewichten wegen der Kleinheit des osmotischen Druckes ungenau. Von G. V. SCHULZ wird zur Auswertung eine vereinfachte VAN DER WAALSsche Gleichung benutzt:

$$M = RTc/p \cdot (1 - cs),$$

wobei s , das spezifische Kovolumen, mit dem osmotischen Druck durch die Beziehung

$$p = ks^{-r}$$

zusammenhängt. k und r sind Konstante, identisch mit denen, die in der Gleichung von FREUNDLICH und POSNJAK für den Quellungsdruck gesetzt werden. Diese Beziehungen, die die experimentell gefundenen Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes mit guter Annäherung wiedergeben, sind in ihrer theoretischen Begründung naturgemäß nicht ganz willkürlich.

2. Viskositätsmessungen.

Die am meisten angewandte Methode ist wohl die auf der STAUDINGERSchen Viscositätsregel beruhende Messung der Viscositätserhöhung einer Flüssigkeit durch einen gelösten hochpolymeren Stoff:

$$M = \frac{1}{K_M} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}^4.$$

¹ G. V. SCHULZ: Z. physik. Chem., Abt. A 176, 317 (1936).

² Neuerdings wurden auch osmotische Bestimmungen an unfraktionierten Produkten mit sehr hohem mittleren Molgewicht ausgeführt, vgl. G. V. SCHULZ, A. DINGLER: J. prakt. Chem. 158, 136 (1941).

³ Nach G. V. SCHULZ: l. c., S. 324.

⁴ $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ wird von STAUDINGER als Viscositätszahl bezeichnet; von A. MATHES [Angew. Chem. 54, 517 (1941)] wird die Bezeichnung „Grundviscosität“ vorgeschlagen, die auch in diesem Artikel angewandt wird. Siehe dort auch die Ausführungen über die gleichwertige „intrinsic viscosity“ des amerikanischen Schrifttums.

Die Kenntnis des Proportionalitätsfaktors K_M erhält man allerdings nur aus osmotischen Eichbestimmungen. Weiter ist zu beachten, daß sein Wert vom Lösungsmittel abhängig ist¹; die größten Viskositäts erhöhungen rufen die Polymeren in „guten“ Lösungsmitteln hervor; in diesen stimmen die K_M -Werte auch überein. Ohne auf die Frage, ob man aus der Gültigkeit dieser Regel auf eine bestimmte Gestalt der Makromolekel in der Lösung schließen dürfe, näher einzugehen, wollen wir sehen, wie weit die vorliegenden Messungen eine solche allgemeine Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Molgewicht bestätigen.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse beim Polystyrol, so zeigt sich, daß von einer bestimmten, für alle hochpolymeren Polystyrole gültigen Konstanten nicht die Rede sein kann. Bei Polymeren, die ohne katalytische Einwirkung auf rein thermischem Weg gebildet wurden, ergibt sich ihr Wert als abhängig von der Polymerisationstemperatur³. (Abb. 1.)

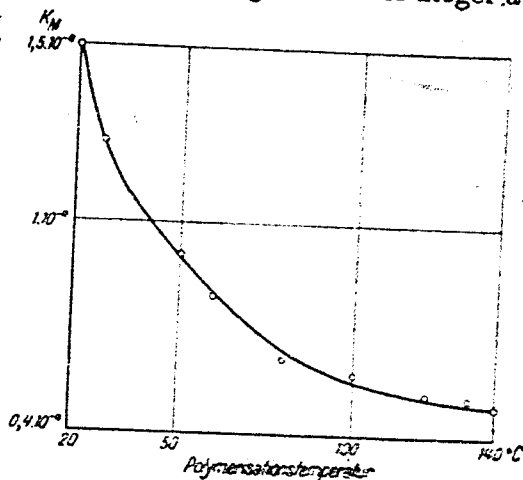


Abb. 1.

Aber auch die Anwendung von Katalysatoren zur Polymerisation kann hier Schwierigkeiten mit sich bringen. Während z. B. die niedrig molekularen durch Zinntetrachlorid erhaltenen Polymeren in ihrem K_M -Wert mit den bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator gebildeten, äußerst hochmolekularen übereinstimmen⁴, beeinflußt die Benzoylperoxydkatalyse den K_M -Wert merklich⁵.

Alle diese Angaben beziehen sich auf Polymerisate, die durch fraktionierte Fällung stark vereinheitlicht wurden. Soll nun aus der Viscositätsmessung an den unmittelbar bei der Polymerisation erhaltenen Produkten ein Schluß auf ihr mittleres Molgewicht gezogen werden, so muß man beachten, daß infolge der eigentümlichen Form der STAUDINGERSchen Beziehung das viscosimetrische mittlere Molgewicht einer Mischung aus $n_1, n_2 \dots n_r$ Molen mit den entsprechenden Molgewichten $M_1, M_2 \dots M_r$ den Wert \bar{M}_{visc} hat:

$$\bar{M}_{visc} = \frac{\sum_1^r n M^2}{\sum_1^r n M}$$

während von unmittelbarem Interesse nur das osmotische mittlere Molgewicht \bar{M}_z ist:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_1^r n M}{\sum_1^r n}$$

Tabelle 2. Einfluß des Benzoylperoxyds auf den K_M -Wert⁶.

Polymerisationstemperatur • C	K_M -Wert bei Polymerisation	
	ohne Katalysator	mit Benzoylperoxyd
27	1,22 · 10 ⁻⁴	0,50 · 10 ⁻⁴
50	0,90 · 10 ⁻⁴	0,46 · 10 ⁻⁴

¹ H. STAUDINGER, W. HEUER: Z. physik. Chem., Abt. A 171, 129 (1934).
² Nach G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 84, 194 (1936); 89, 253 (1938).
³ H. STAUDINGER, G. V. SCHULZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).
⁴ H. STAUDINGER, G. V. SCHULZ: l. c.
⁵ G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 89, 246 (1938).
⁶ Nach G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 89, 253 (1938).

also diejenige Zahl, durch die eine gegebene Menge Polymeres dividiert werden muß, um die Anzahl der wirklich darin enthaltenen Mole zu erhalten. Man erkennt, daß bei gleichem \bar{M}_n mit zunehmender Inhomogenität \bar{M}_{visc} gegen \bar{M}_n ansteigen wird. Um das \bar{M}_n aus Viscositätsmessungen zu erhalten, muß man also einerseits die Uneinheitlichkeit der Fraktionen kennen, für welche die K_M -Werte osmotisch bestimmt wurden, und andererseits die Uneinheitlichkeit der Polymerisate selbst. In beiden Richtungen gibt es gewisse Ansätze. Nach einer ultrazentrifugalen Messung¹ verteilen sich die Mengen der einzelnen Polymerisationsgrade in den Fraktionen um einen mittleren Wert in der Art einer GAUSSSchen Fehlerkurve. Die Verteilung in den Polymerisaten wurde durch quantitative fraktionierte Fällung bestimmt². Diese Verteilung soll bei Konstanthalten der Polymerisationstemperatur weitgehend unabhängig von dieser und auch von eventuell angewandten Katalysatoren und Lösungsmitteln und dem Ausmaß der Polymerisation sein. Dieses sicher etwas überraschende Ergebnis rührt vielleicht zum Teil doch daher, daß die Fraktionierung eine ziemlich rohe ist. Es wird z. B. ein bei 132° C in 20proz. Benzollösung bei 11% Umsatz erhaltenes Polymerisat mit dem mittleren Polymerisationsgrad 975 in 9 Fraktionen zerlegt. Der mittlere Polymerisationsgrad der niedrigsten Fraktion ist 155, der der höchsten 3050. Das ursprüngliche Polymerisat besteht also, wenn man auch von allen Isomeriemöglichkeiten absieht, zumindest aus rund 3000 chemischen Individuen. Der größenordnungsmäßige Unterschied zwischen der Zahl der Fraktionen und der zu fraktionierenden Stoffe läßt quantitative Schlüsse daraus etwas fragwürdig erscheinen. Andererseits bieten diese Fraktionierungen derzeit doch die einzige Möglichkeit, um Viscositätsmessungen an Polymerisaten zu Molgewichtsbestimmungen auszuwerten. Die Messungen sind nicht ganz widerspruchsfrei; aus den letzten Angaben von SCHULZ und DINGLINGER ergibt sich zwischen dem Wert der Konstanten einer Fraktion K_M und dem eines unfraktionierten Polymerisats \bar{K}_M der Zusammenhang:

$$\bar{K}_M = 1,43 K_M.$$

Außerdem erhält man auch ein Bild über die Länge der bei einer Polymerisationsreaktion wirklich ablaufenden Reaktionsketten, während man in allen anderen Fällen nur die mittlere Kettenlänge kennt.

Tabelle 3. Kettenlänge der bei der thermischen Styrolpolymerisation in 20proz. Benzollösung bei 132° C ablaufenden Reaktionsketten. Mittlere Kettenlänge 975³.

Gliederzahl	Prozentueller Anteil	Gliederzahl	Prozentueller Anteil	Gliederzahl	Prozentueller Anteil
bis 300	1,5	1200—1500	16,5	2400—2700	4,5
300—600	7,5	1500—1800	13,5	2700—3000	3,0
600—900	13,5	1800—2100	10,5	über 3000	4,0
900—1200	18,0	2100—2400	7,5		

Während im Fall des Polystyrols die K_M -Konstante sehr von den Entstehungsbedingungen abhängt, aber für die durch Fraktionierung eines bestimmten Polymerisats erhaltenen Fraktionen von sehr verschiedenem Molgewicht den gleichen Wert hat, ergibt sich beim Polyvinylchlorid eine Abhängigkeit vom Molgewicht⁴.

¹ R. SIGNER, H. GROSS: Helv. chim. Acta 17, 726 (1934).

² G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 34, 187 (1936).

G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER: Ebenda Abt. B 43, 47 (1939).

³ G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER: Z. physik. Chem., Abt. B 43, 52 (1939).

⁴ H. STAUDINGER, J. SCHNEIDERS: Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

Tabelle 4. K_M -Konstanten von Polystyrolfraktionen von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht, die bei verschiedenen Temperaturen gewonnen worden sind, und von Polyvinylchloriden verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichts¹.

Substanz	Polymerisations- temperatur °C	M	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_M \cdot 10^4$	
Polystyrolfraktionen	20	193 000	24	1,25	
	132	195 000	10	0,51	
	20	638 000	79	1,25	
	60	600 000	50	0,83	
	60	336 000	25	0,75	
	80	364 000	20,3	0,56	
	100,5	360 000	21	0,58	
	132	335 000	17	0,51	
	Polyvinylchloride	—	1550	0,098	0,64
		—	1340	0,097	0,72
—		1040	0,091	0,87	
—		560	0,069	1,23	
—		—	—	—	—

Untersuchungen an Polyvinylalkoholen, Polyvinylacetaten, Polymethylacrylaten und Polymethylmethacrylaten² zeigen, daß bei allen diesen hochpolymeren Stoffen ebenfalls keine Proportionalität zwischen dem osmotisch bestimmten Molegewicht und der Grundviskosität besteht. Diese nimmt bedeutend weniger zu als das Molegewicht. Bei einem Polymerisationsgrad von etwa 1000 entspricht einer Verdopplung des Molegewichts bei Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polymethylacrylat eine Zunahme der Grundviskosität um etwa 60%; bei Polymethylmethacrylat gar nur 30%. Eine Erklärung dafür wird von den Autoren noch offen gelassen.

Diese kurze Zusammenstellung dürfte wohl genügend zeigen, daß zwar die Anstrengungen STAUDINGERS und seiner Mitarbeiter, durch Viscositäts- und osmotische Messungen nähere Einblicke in Größe und Bau der synthetischen Hochpolymeren zu gewinnen, in vieler Beziehung sehr erfolgreich sind, daß aber doch bei quantitativen Auswertungen große Vorsicht am Platze ist. So wurde besonders aus der Abhängigkeit der Größe der K_M -Konstanten der Polystyrole von der Polymerisationstemperatur auf das Vorliegen einer mit steigender Temperatur zunehmenden Verzweigungsreaktion geschlossen. Ein solcher Schluß, dem wesentlich die Annahme der Abhängigkeit der Viscositätseigenschaften der Lösung von der starren Form der Polystyrolmolekel zugrunde liegt (die seitlichen Verzweigungen tragen nicht zur Viscositätserhöhung bei, je mehr verzweigt eine Molekel ist, ein um so höheres Molegewicht entspricht einer bestimmten Grundviskosität), erscheint bei den geschilderten entwickelten Verhältnissen wenig beweiskräftig³. Man könnte im Gegenteil meinen, daß die Abweichungen in den K_M -Konstanten wenigstens zum Teil durch die ungleichmäßige Zusammensetzung der Polymerisate aus den verschiedenen Polymerisationsgraden bedingt sind. Versuche an molekulareinheitlichen Stoffen mit Fadenmolekeln, nämlich an *Polyoxyäthylenglykolen* mit den Polymerisa-

¹ H. STAUDINGER, J. SCHNEIDERS: l. c. S. 158, 159.

² H. STAUDINGER, H. WARTH: J. prakt. Chem., N. F. 155, 261 (1940).

³ Neuere Messungen von STAUDINGER und JÖRDER [J. prakt. Chem., N. F. 160, 168 (1942)] an einheitlichen, verhältnismäßig niedermolekularen Stoffen ergeben allerdings, daß bei diesen die Einführung einer Seitenkette entsprechend den STAUDINGERSCHEN Vorstellungen keine Erhöhung der Grundviskosität zur Folge hat.

tionsgraden 18, 42, 90 und 186, zeigen, daß tatsächlich eine lineare Abhängigkeit der Grundviscosität vom Molgewichte besteht¹. Der Wert der K_M -Konstanten für ein einheitliches *Polyoxyäthylenglykol* vom Polymerisationsgrad 186 ($M = 8000$) in Dioxanlösung ist $0,83 \cdot 10^{-4}$. Zum Vergleich dazu zwei Zahlen von ganz analog gebauten, molekular uneinheitlichen Polymerisaten: für ein Polyäthylencyd vom gleichen mittleren Molgewicht ist K_M gleich $1,5 \cdot 10^{-4}$ ²; für ein solches mit $M = 39300$ ist K_M gleich $1,29 \cdot 10^{-4}$ (in wässriger Lösung)³. Die K_M -Werte der uneinheitlichen Produkte sind also, wie zu erwarten, bedeutend höher. FORDICE und HIBBERT kommen zu der Ansicht, daß die *Polyoxyäthylenglykole* in Lösung eher in gewundener als in starrer, stabartiger Form vorhanden sind.

3. Chemischer Aufbau.

Ebenso wie die Größe der hochpolymeren Molekel ist auch die Art der Verknüpfung der Monomeren in den Polymeren in Hinblick auf den Polymerisationsmechanismus von Wichtigkeit. Neben den grundlegenden Untersuchungen STAUDINGERS⁴ verdienen hier vor allem die Arbeiten MARVELS und seiner Mitarbeiter Beachtung. Sie zeigen, daß die Polymeren sehr verschiedener Äthylenderivate in regelmäßiger Weise aufgebaut sind.

Tabelle 5. Struktur einiger Polymerisate.

Substanz	Struktur	Bemerkung
Polymethylvinylketon	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{C} & -\text{HC} & -\text{H}_2\text{C} & -\text{CH} \\ & & & \\ & \text{CO} & & \text{CO} \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polymerisation durch Benzoylperoxyd ⁵
Polyvinylalkohol	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{C} & -\text{HC} & -\text{H}_2\text{C} & -\text{HC} \\ & & & \\ & \text{OH} & & \text{OH} \end{array} \right]_n$	aus Polyvinylacetat ⁶
Polyangelicalacton	$\left[\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \\ & & & \\ \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\ & & & \\ \text{O} & \text{CH}_2 & \text{O} & \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash & & / \quad \backslash \\ \text{C} & & \text{C} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} \right]_n$	Polymerisation durch Borfluoridätherat ⁷
Polyvinylchlorid	$\left[\begin{array}{cccc} \text{H}_2\text{C} & -\text{HC} & -\text{H}_2\text{C} & -\text{HC} \\ & & & \\ & \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Polymerisation durch Peroxyde ⁸

Es scheint naheliegend, aus der Tatsache, daß dieser regelmäßige Bau auch bei Peroxydkatalyse erhalten bleibt, zu schließen, daß der Katalysator nur den Kettenstart und nicht das Kettenwachstum beeinflusst. Es wären sonst infolge

¹ R. FORDICE, H. HIBBERT: J. Amer. chem. Soc. 61, 1912 (1939).

² H. STAUDINGER: Die Hochmol. organischer Verbindungen, S. 309.

³ H. STAUDINGER, G. V. SCHULZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

⁴ Die Hochmol. organischer Verbindungen. Berlin: Springer 1932.

⁵ C. S. MARVEL, C. L. LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 60, 280 (1938).

⁶ C. S. MARVEL, C. E. DENOON: J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938).

⁷ C. S. MARVEL, C. L. LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 1682 (1939).

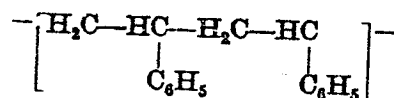
⁸ C. S. MARVEL, J. H. SAMPLE, M. F. ROY: J. Amer. chem. Soc. 61, 3241 (1939).

des bekannten Peroxyeffekts Unregelmäßigkeiten im Aufbau zu erwarten¹. Ein anderes Aufbauprinzip zeigen Polymerisate von Acrylsäurederivaten.

Tabelle 6. Struktur von Polyacrylsäurederivaten.

Substanz	Struktur
Polymethylchloracrylat ²	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O} \quad \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polyacrylsäurechlorid ³	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$

Für den Aufbau des Polystyrols wurden beide Bauprinzipien diskutiert⁴. Es erscheint wohl die STAUDINGERSche Formulierung



als die wahrscheinlichere. Überdies wurde für zwei polymere Styrolerivate, nämlich für Poly-o-bromstyrol und Poly-p-bromstyrol, aus dem chemischen Verhalten ebenfalls die 1,3-Struktur wahrscheinlich gemacht⁵.

Von besonderem Interesse für die Kenntnis des Polymerisationsmechanismus wäre naturgemäß die Erforschung des chemischen Baues des Kettenendes. Trotz vieler darauf verwandter Mühe sind darüber aber noch keine sicheren Angaben möglich. Es sei nur die Arbeit von L. MARION⁶ erwähnt, der aus Bromtitrationen an Polystyrolen zu der Ansicht kommt, daß diese Gemische von gesättigten und ungesättigten Individuen sind, wenn auch die experimentellen Schwierigkeiten die Resultate als nicht sehr zuverlässig erscheinen lassen.

Solange man über Größe und Struktur der Hochpolymeren nicht besser unterrichtet ist, kann naturgemäß auch die Untersuchung anderer physikochemischer Eigenschaften keine absolut eindeutigen Ergebnisse liefern. Immerhin waren diese in einigen Fällen doch recht aufschlußreich.

4. Dipolmoment.

Messungen des Dipolmoments von Mono- und Polystyrol wurden von zwei Seiten vorgenommen⁷. Es wurde nach DEBYE aus der Differenz der dielektrischen und optischen Polarisation berechnet. Die älteren Messungen sind wohl fehler-

¹ C. WALLING, M. S. KHARASCH, F. R. MAYO: J. Amer. chem. Soc. 61, 2693 (1939).

² C. S. MARVEL, J. C. COWAN: J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939).

³ C. S. MARVEL, C. L. LEVESQUE: J. Amer. chem. Soc. 61, 3244 (1939).

⁴ H. STAUDINGER, A. STEINHOFFER: Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935). — T. MIDGLEY, A. L. HENNE, H. M. LEICESTER: J. Amer. chem. Soc. 58, 1961 (1936).

⁵ C. S. MARVEL, N. S. MOON: J. Amer. chem. Soc. 62, 45 (1940).

⁶ Canad. J. Res., Sect. B 18, 309 (1940).

⁷ W. GALLAY: Kolloid-Z. 57, 1 (1931). — I. SAKURADA, S. LEE: Z. physik. Chem., Abt. B 43, 245 (1939).

haft und halten einer eingehenderen Diskussion nicht stand¹. Das wesentliche Ergebnis der neueren Arbeit ist, daß bei Polystyrolen, Polyvinylacetaten und Polychloroprenen das auf das Grundmol bezogene Dipolmoment unabhängig von der Kettenlänge und identisch mit dem des betreffenden Monomeren ist.

Tabelle 7. Dipolmomente von Hochpolymeren².

Substanz	Polymerisationsgrad	Dipolmoment, bezogen auf das Grundmol, $\times 10^{18}$	Substanz	Polymerisationsgrad	Dipolmoment, bezogen auf das Grundmol, $\times 10^{18}$
Styrol	1	0,1	Polyvinylacetat .	697	1,68
Polystyrol	124	0,08	Chloropren	1	1,42
Polystyrol	412	0,09	Polychloropren .	280	1,45
Vinylacetat	1	1,75	Polychloropren .	279	1,45
Polyvinylacetat .	281	1,71			

Daraus wird auf eine weitgehende freie Drehbarkeit um die einfache —C—C— Bindung und starke Verknäulung der Fadenmolekel in Lösung geschlossen. Es muß allerdings bemerkt werden, daß speziell beim Styrol bei der Kleinheit seines Moments die Reinheit der untersuchten Substanz in diesem Falle nicht genügend gewährleistet ist, um die gemessenen Effekte als völlig gesichert erscheinen zu lassen³.

5. Absorptions- und RAMAN-Spektren.

Die hier behandelten polymerisierenden Substanzen sind durchwegs farblos, zeigen also im sichtbaren Gebiet keine Absorption. Die Änderung der Ultraviolettabsorption des Methylmetacrylats bei der Polymerisation wurde gemessen, ist aber wenig aufschlußreich⁴. Beim Styrol sind die Unterschiede zwischen dem Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Mono- und Polymeren charakteristischer; es ist besonders die Ähnlichkeit der Absorption des Polymeren mit der des Äthylbenzols bemerkenswert⁵.

Auch die Absorption im Infraroten zwischen 1 und 14 μ wurde für Mono- und Polystyrol und Mono- und Polyinden gemessen⁶; die zwischen 2,5 und 9 μ für Isopren, polymeres Butadien und Naturkautschuk⁷.

Einige Messungen von RAMAN-Spektren an Mono- und Polystyrol, Mono- und Polymethylmethacrylat, Mono- und Polychloropren verdienen Beachtung⁸.

¹ So wird für den Brechungsindex des Monostyrols der viel zu niedrige Wert $n_D^{20} = 1,4847$ angegeben; für die Polystyrole errechnen sich aus den GALLAYSchen Refraktionspolarisationen noch niedrigere Zahlen,

\bar{P}	n_D^{20}
27	1,416
75	1,449
220	1,478

während in Wirklichkeit die Brechungsindices der Polymeren durchwegs größer als die der Monomeren sind. Ähnlich sonderbare Ergebnisse werden auch für die dielektrischen Polarisationen erhalten. ² I. SAKURADA, S. LEE: l. c. S. 254.

³ So werden für das untersuchte Monostyrol die Werte $d_{10}^{20} = 0,90200$, $n_D^{20} = 1,54078$ angegeben, während für reines Monostyrol nach den sorgfältigen Untersuchungen von W. PATNODE und W. J. SCHEIBER [J. Amer. chem. Soc. 61, 3449 (1939)] gilt: $d_{10}^{20} = 0,9056$, $n_D^{20} = 1,5471$. Nimmt man mit diesen Autoren an, daß die Verunreinigung hauptsächlich aus Äthylbenzol besteht, so ergibt sich nach der Mischungsregel für das Monostyrol von I. SAKURADA ein Gehalt an Äthylbenzol von etwa 14%.

⁴ J. W. GOODEVE: Trans. Faraday Soc. 34, 1239 (1938).

⁵ M. GRUMEZ: Ann. Chimie 10, 378 (1938).

⁶ R. STAIR, W. W. COBLENTZ: J. Res. nat. Bur. Standards 15, 295 (1935).

⁷ D. WILLIAMS: Physics 7, 399 (1936).

⁸ R. SIGNER, J. WEILER: Helv. chim. Acta 15, 649 (1932). — J. H. HIBBEN: J. chem. Physics 5, 706 (1937). — S. MIZUSHIMA, I. MORINO, I. INOUE: Bull. chem.

Im allgemeinen wird das Verschwinden der Äthylendoppelbindung bei der Polymerisation bestätigt.

MIZUSHIMA, MORINO und INOUE schließen allerdings für das Polystyrol aus ihren Intensitätsmessungen auf das Vorhandensein einer Doppelbindung pro polymerer Molekel. Sie verwenden aber ein Polymerisat mit dem Molgewicht 1150, und dieses wurde nach ihrer Angabe durch 10stündiges Erhitzen von Monostyrol auf 130° C erhalten. Unter diesen Bedingungen entstehen in Wirklichkeit etwa 100mal so große Molekel. Es ist wahrscheinlich, daß der beobachtete Wert des Molgewichtes und auch die für die Äthylenbindung charakteristische RAMAN-Frequenz durch Monostyrol verursacht wurde, das noch im Polymeren enthalten war¹.

Aus der Tatsache, daß bei der Polymerisation eine beträchtliche Viscositätsänderung auftritt, bevor sich die Intensitäten der betreffenden RAMAN-Frequenzen merklich ändern, wurde geschlossen, daß mindestens zu Anfang der Reaktion ein Zusammenschluß der Monomeren durch VAN DER WAALSsche Kräfte erfolge. Dieser Schluß ist aber offenbar falsch; der beobachtete Effekt ist auf den abnorm großen Einfluß der Hochpolymeren auf die Viscosität zurückzuführen.

6. Magnetische Suszeptibilität.

Auch die Änderung der magnetischen Suszeptibilität durch Polymerisation wurde gemessen². Durch das Verschwinden der Doppelbindung nimmt im allgemeinen der Diamagnetismus während der Polymerisation zu. Die Polymerisation kann also durch Suszeptibilitätsmessungen quantitativ verfolgt werden. Die Bedeutung der Methode liegt aber in der Möglichkeit, radikalartige Zwischenstufen bei der Polymerisation nachzuweisen. So schließen FARQUHARSON und ADY aus der anfänglichen Abnahme des Diamagnetismus auf eine stationäre Konzentration von 0,10 Molprozent freier Radikale im Fall des Dimethylbutadiens. Nach BHATNAGAR, KAPUR und KAUR³ nimmt bei der Polymerisation des Styrols unter Ausschluß von Sauerstoff der Diamagnetismus allerdings ständig zu. Nur bei Gegenwart von Sauerstoff tritt eine anfängliche Abnahme auf, die hier auf die Bildung von Peroxyden zurückgeführt wird.

7. Thermochemische Messungen.

Bei den Makropolymerisationen wird durch die kinetischen Faktoren nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Art der Reaktionsprodukte maßgeblich beeinflußt. Es tritt daher die Bedeutung thermodynamischer Untersuchungen etwas zurück.

Der Übergang vom Monomeren zum Polymeren ist allgemein mit einer Verminderung der inneren Energie (exotherme Reaktion) und der Entropie (Zunahme des Ordnungsgrades) verbunden. Die thermodynamische Beständigkeit wird sich also mit steigender Temperatur zugunsten des Monomeren verschieben. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt das Gleichgewicht meist völlig auf der Seite des Polymeren. Die Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren beträchtliche Werte erreicht, liegen meist so hoch, daß dann auch schon andere Reaktionen mit merklicher Geschwindigkeit stattfinden. So wird beim Erhitzen des Polystyrols auf Temperaturen, bei welchen es in Mono-

Soc. Japan 12, 132 (1937). — T. KUBOJA: Ebenda 13, 678 (1938). — D. MONNIEB, B. SUSZ, E. BRINER: Helv. chim. Acta 21, 1349 (1938).

¹ Dieser Hinweis erscheint wichtig, da die offenbar fehlerhaften Ergebnisse der japanischen Autoren inzwischen auch in das deutsche Schrifttum übergegangen sind; vgl. A. SIMON: Kolloid-Z. 96, 169 (1941).

² J. FARQUHARSON: Trans. Faraday Soc. 32, 219 (1936). — J. FARQUHARSON, P. ADY: Nature [London] 143, 1067 (1939).

³ J. Indian chem. Soc. 17, 177 (1940).

meres, Dimeres, Trimeres und in andere niedrig molekulare Polymerisate zerfällt (über 300° C), auch 1,3-Diphenylpropan, 1,3,5-Triphenylpentan und 1,3,5-Triphenylbenzol gebildet¹. Im Falle der Depolymerisation des Polyindens wird z. B. auch Truxen erhalten². Die Ausbildung eines ungestörten Gleichgewichts zwischen den Monomeren und Polymeren ist also nicht möglich. Durch Zuführung von mechanischer Energie kann auch bei niedrigen Temperaturen Depolymerisation, wenn auch nicht bis zum Monomeren, erreicht werden³. Hierher gehören noch die durch Einwirkung von Ultraschall hervorgerufenen Depolymerisationserscheinungen⁴.

Bemerkenswert ist der Fall des n-Butyraldehyds, bei dem bei 25° C und normalem Druck das Gleichgewicht auf seiten des Monomeren zu liegen scheint⁵. n-Butyraldehyd bildet nämlich bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 12000 Atmosphären ein weißes, in Alkohol lösliches Polymeres, welches bei gewöhnlichem Druck wieder rasch zum Monomeren depolymerisiert. Die Depolymerisation wird durch Säuren beschleunigt, durch Pyridin verzögert. Die Verschiebung des Gleichgewichts durch Druckerhöhung ist durchaus verständlich, da die Polymerisation ja allgemein unter Volumkontraktion verläuft.

Um die Temperaturgrenze, innerhalb welcher das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Polymeren liegt, auf thermodynamischem Weg zu ermitteln, ist es notwendig, Verbrennungswärmen der Mono- und Polymeren zu messen und außerdem ihre Wärmekapazität bis zu möglichst niederen Temperaturen zu bestimmen.

Tabelle 8 gibt die thermischen Daten einiger Polymerisationsreaktionen. Die Kenntnis des Wärmebedarfs (Spalte 4) ist wichtig, da seine Größe zusammen mit der Polymerisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung während der Polymerisation bestimmt. Zum Vergleich sind auch, nach unveröffentlichten Messungen von W. A. ROTH und E. SCHUMACHER, die entsprechenden Zahlen für die Dimerisation des Styrols und Indens zum ungesättigten Dimeren angeführt. Es ist zu beachten, daß bei der Dimerisation eine Doppelbindung auf zwei Monomere, bei der Makropolymerisation aber praktisch eine Doppelbindung auf ein Monomeres abgesättigt wird; es bestehen hier also noch gewisse Widersprüche.

Tabelle 8. Wärmebedarf von Polymerisationsreaktionen.

Substanz	Verbrennungswärme des		Wärmebedarf der Polymerisation kcal/Mol
	Monomeren kcal/Mol	Polymeren kcal/Grundmol	
Styrol	1045,4 ⁶	1025 ⁷	—20
Isopren ⁸	754,62 ± 0,38	736,7 ± 1,5	—17,9 ± 1,9
Äthylenoxyd ⁹	392,5	279,8	—22,7
Methylglyoxal ¹⁰	344,9	337,3	— 7,6
<i>Dimerisation</i> ¹¹ .			
Styrol	1046,5 ± 0,2	1026,7 ± 0,3	—19,8 ± 0,5
Inden	1152,1 ± 0,6	1135,2 ± 0,4	—16,9 ± 1

¹ H. STAUDINGER, A. STEINHOFFER: l. c.

² G. S. WHITBY, M. KATZ: *Canad. J. Res.* 4, 344 (1931).

³ H. STAUDINGER, W. HEUER: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67, 1159 (1934).

⁴ G. SCHMID, O. ROMMEL: *Z. physik. Chem., Abt. A* 185, 97 (1939).

⁵ J. B. CONANT, C. O. TONGBERG: *J. Amer. chem. Soc.* 52, 1659 (1930).

⁶ W. v. LUSCHINSKY: *Z. physik. Chem., Abt. A* 182, 384 (1938).

⁷ J. W. BREITENBACH, A. MASCHIN, unveröffentlicht.

⁸ N. BEKKEDAH: *Proc. Rubber Technol. Conf. [London] 1938*, 223.

⁹ SCHLAEPFER, zit. bei H. STAUDINGER: *Die Hochmol. organischer Verbindungen*, S. 291.

¹⁰ L. DE V. MOULDS, H. L. RILEY: *J. chem. Soc. [London] 1938*, 624.

¹¹ W. A. ROTH, E. SCHUMACHER: Unveröffentlichte Versuche. Das ungesättigte Distyrol war aus dem Dibromid dargestellt und durch Fraktionierung unter vermin-

Eine eingehendere thermodynamische Arbeit liegt nur von der Isopren-Kautschukpolymerisation vor⁸. Die Entropie des Isoprens und Kautschuks bei 35° C ist $54,8 \pm 0,2$ cal/Mol. Grad bzw. $30,6 \pm 0,2$ cal/Mol. Grad. Damit und aus den Verbrennungswärmen ergibt sich für das thermodynamische Potential der Reaktion:

C_5H_8 (Liqu., 1 Atm.) = $1/n(C_5H_8)_n$ (Solid, 1 Atm.), $\Delta G = -10,7 \pm 1,6$ kcal/Mol. Grad. Das entspricht einer Gleichgewichtskonstanten $7 \cdot 10^7$, d. h. das Gleichgewicht

liegt völlig auf der Seite des Polymeren. Auch die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Potentials wird bestimmt. (Abb. 2.)

Oberhalb etwa 520° C ist also das Monomere thermodynamisch beständiger. Der Einfluß des äußeren Druckes auf die Gleichgewichtslage wird unter Vernachlässigung der Verschiedenheit der Kompressibilität von Isopren und Kautschuk bei 25° durch die Beziehung

$$\Delta G = -10,7 - 0,0006 P \quad (P = \text{Druck in Atm.})$$

wiedergegeben.

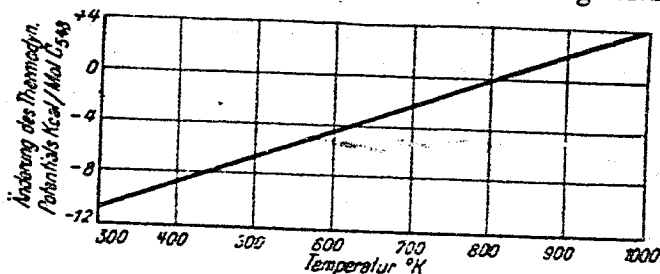


Abb. 2¹.

C. Katalysatoren.

Wie schon eingangs erwähnt, ist gegenwärtig die Kenntnis des Polymerisationsvorganges noch nicht so weit fortgeschritten, daß man von vorne herein die verschiedenen Möglichkeiten für eine Katalysatorwirkung angeben könnte. Rein empirisch zeichnen sich drei größere Gruppen von Katalysatoren ab:

1. Sauerstoff; organische Peroxyde und Ozonide; organische Verbindungen, die in freie Radikale dissoziieren. Diese Gruppe interessiert hier besonders, da sie am besten untersucht ist und die Anwendung dieser Katalysatoren zu typisch hochmolekularen Produkten führt.

2. Anorganische Halogenverbindungen, Säuren, Floridin. Diese Gruppe liefert sehr viel kürzerkettige Polymerisate; die kinetische Untersuchung ist noch sehr unvollständig.

3. Alkalimetalle. Diese Katalysatoren werden an anderer Stelle dieses Bandes ausführlich behandelt und daher hier nur kurz besprochen.

Es sei bemerkt, daß hier unter Katalysatoren Stoffe verstanden sind, die in verhältnismäßig kleiner Menge eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit hervorrufen. Ob sie dabei verbraucht werden oder nach der Reaktion unverändert vorhanden sind, ist in den wenigsten Fällen noch eindeutig entschieden und kann daher auch nicht als Kriterium herangezogen werden.

1. Sauerstoff, organische Peroxyde und Ozonide.

(Vgl. dazu Abschnitt RIECHE, S. 136.)

Der Sauerstoffkatalyse kommt besondere Bedeutung zu, da verschiedentlich angenommen wird, daß rein thermische Polymerisationen überhaupt nicht

derdem Druck gereinigt. Es ist möglich, daß es sich bei der Destillation zu einem geringen Teil in ein gesättigtes Isomeres umgelagert hat. Das Diinden ist eine feste Substanz F.P. = 57,3° (nach mehrmaligem Umkrystallisieren als Methanol); die Polymerisationswärme enthält hier also noch die Schmelzwärme.

¹ N. BEKKEDAHL: l. c. S. 236.

möglich sind. In allen Fällen, wo man solche zu beobachten glaubte, soll Sauerstoffkatalyse wirksam sein. In den meisten Fällen ist eine Entscheidung mangels genügend sauberer Versuche nicht möglich. Bemerkenswerterweise wurde aber an der bestuntersuchten Substanz, dem *Styrol*, mit ziemlicher Sicherheit das Stattfinden unkatalysierter Polymerisation festgestellt, und zwar 1. durch die gute Reproduzierbarkeit der unter möglichstem Sauerstoffausschluß durchgeführten Versuche¹; 2. durch das Ausbleiben der polymerisationsverzögernden Wirkung des Hydrochinons unter den gleichen Bedingungen².

Einer gegenteiligen Ansicht ist allerdings R. E. BURK³, der sich besonders auf Versuche von THOMPSON und BURK stützt⁴. Nach diesen Versuchen ist nämlich die Polymerisation bei möglichstem Sauerstoffausschluß nicht reproduzierbar. Das *Styrol* wird in Capillarviscosimetern eingeschmolzen und die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Viscositätszunahme bei 44° gemessen. Da diese aber von zwei Unbekannten, nämlich von der Konzentration und dem mittleren Molgewicht des Polymeren abhängt, erlauben die Versuche keine eindeutigen Schlüsse. Außerdem sind die bei dieser Temperatur entstehenden Produkte sehr hochmolekular ($P = 5800$)⁵. Es entspricht also einer sehr geringen Polymerisation schon eine große Viscositätszunahme. Bei 200facher Durchflußzeit ist z. B. nach THOMPSON und BURK nur ein Bruchteil eines Prozents polymerisiert; die beobachtete Geschwindigkeit der Viscositätszunahme des reinen *Styrols* schwankt um etwa $\pm 40\%$; bei diesen kleinen Umsätzen ist das wohl nichts Außergewöhnliches und erlaubt auch keine Schlüsse auf irgendwelche Besonderheiten des Reaktionsmechanismus.

Daß auch Polymerisationen, die in flüssiger Phase zu niedrig molekularen Produkten führen, insbesondere Dimerisationen, ohne katalytische Einwirkung stattfinden können, ist durch die Untersuchungen am *Cyclopentadien* sichergestellt⁶. Neuerdings wurde aber auch festgestellt, daß *Isobuten*, ein Körper, der üblicherweise durch Katalysatoren polymerisiert wird, in hochgereinigtem Zustand sich schon bei 0° C dimerisiert⁷.

Quantitative Angaben über die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch *Styrol* macht MILAS⁸; die Versuche wurden bei einer Temperatur von 110° und unter Rühren mit 700 U/min durchgeführt. Nach einer Induktionsperiode von 10 Minuten erreicht die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme sehr rasch (nach 67 Minuten) einen Maximalwert ($6,4 \cdot 10^{-5}$ Mol Sauerstoff/Mol *Styrol*/sec), um dann etwas langsamer abzusinken (nach 6 Stunden $3,7 \cdot 10^{-6}$ Mol Sauerstoff/Mol *Styrol*/sec, nach 11 Stunden $3,9 \cdot 10^{-7}$ Mol Sauerstoff/Mol *Styrol*/sec). Im ganzen werden in 6 Stunden 0,38 Mol Sauerstoff/Mol *Styrol*, in 11 Stunden 0,41 Mol Sauerstoff/Mol *Styrol* aufgenommen. Die Reaktionsprodukte nach 11 Stunden sind: Polymeres 61%, Benzaldehyd 0,6%, Ameisensäure 3%, Formaldehyd in Spuren. Diese Ergebnisse sind in zweifacher Hinsicht wichtig. Einmal sieht man, daß der Sauerstoff durch das *Styrol* chemisch gebunden wird, und weiter, daß die aufgenommene Sauerstoffmenge keineswegs

¹ J. W. BREITENBACH, H. RUDORFER: *Mh. Chem.* 70, 37 (1937). — G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: *Z. physik. Chem., Abt. B* 36, 184 (1937). — H. SUSS, K. PILCH, H. RUDORFER: *Ebenda Abt. A* 179, 361 (1937).

² J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER, K. HOBREISCHY: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 71, 1438 (1938). Genaueres siehe S. 343.

³ *Polymerization*, S. 137. New York 1937.

⁴ *J. Amer. chem. Soc.* 57, 711 (1935).

⁵ Nach den Angaben von SCHULZ und HUSEMANN interpoliert.

⁶ H. KAUFMANN, H. WASSERMANN: *J. chem. Soc. [London]* 1939, 870.

⁷ E. E. ROFER: *J. Amer. chem. Soc.* 60, 2699 (1938).

⁸ *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 14, 844 (1929).

zur Gänze in den niedrig molekularen Oxydationsprodukten erscheint. Die primäre Sauerstoff-Styrol-Verbindung wird, soweit sie die Polymerisation beeinflusst, in den Polymeren chemisch gebunden.

Über den Mechanismus der Polymerisation sind, da weder Sauerstoffgehalt noch mittleres Molgewicht der Polymeren untersucht wird, keine Angaben möglich. Die merkwürdigen Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme werden dadurch erklärt, daß einerseits die gebildete Sauerstoff-Styrol-Verbindung autokatalytisch (Versuche mit Benzopersäure), andererseits das entstehende Polymere durch die Viscositätserhöhung hemmend wirkt. Die maximale Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ist um mehr als drei-Größenordnungen höher als die des Primäraktes der thermischen Polymerisation bei derselben Temperatur.

THOMPSON und BURK¹ schütteln Styrol bei 118° mit Sauerstoff; unter Aufnahme von $\frac{1}{3}$ Mol Sauerstoff/Mol Styrol tritt in 52 Stunden im wesentlichen vollständige Polymerisation ein. Es wird eine Induktionsperiode von 30 Minuten beobachtet.

Eine etwas höhere Sauerstoffaufnahme ($\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff/Mol Styrol) erreichen STAUDINGER und LAUTENSCHLÄGER² bei 80° C. Ihre Versuche deuten auf eine Induktionsperiode von etwa 5 Stunden, doch erfolgt die Sauerstoffaufnahme dann mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von $7 \cdot 10^{-6}$ Mol Sauerstoff/Mol Styrol/sec. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird gegenüber sauerstofffreiem Styrol auf das 3fache erhöht.

Mit wesentlich geringerer Gesamtsauerstoffmenge arbeiten HOUTZ und ADKINS³ (0,078 Mol Sauerstoff/Mol Styrol bei 80°) und BREITENBACH, SPRINGER und HOREISCHY⁴ (10^{-2} — 10^{-3} Mol Sauerstoff/Mol Styrol bei 100°). In beiden Fällen wird eine Induktionsperiode der Polymerisation beobachtet.

Infolge des heterogenen Charakters der Sauerstoffkatalyse bleibt die kinetische Bedeutung der Induktionsperiode hier unklar. Sehr wahrscheinlich ist sie darauf zurückzuführen, daß der eigentliche Polymerisationsbeschleuniger aus Sauerstoff und Styrol in verhältnismäßig langsamer Reaktion gebildet wird.

Im Falle des Chloroprens⁵ tritt z. B. bei Gegenwart von Sauerstoff keine Induktionsperiode auf. Unter Sauerstoffausschluß beträgt die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation bei 30° ungefähr 0,025% pro Stunde, während bei einem Sauerstoffpartialdruck von 600 Torr der Umsatz von 0 bis 70% 1,7% pro Stunde beträgt. Bei kleineren Sauerstoffdrucken werden die Verhältnisse weniger übersichtlich.

Da die primäre Sauerstoff-Styrol-Verbindung mit großer Wahrscheinlichkeit eine Molekel Sauerstoff in lockerer Bindung enthält, kann man erwarten, durch Versuche mit Zusatz organischer Peroxyde und Ozonide weitere Aufschlüsse zu erhalten. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß diese Verbindungen nicht etwa durch Sauerstoffabgabe wirksam sind. Wie HOUTZ und ADKINS an Benzoylperoxyd und Diisobutenozoneid zeigten, trifft diese Voraussetzung hier durchaus zu; die genannten Verbindungen übertreffen elementaren Sauerstoff in der Wirksamkeit auf die Polymerisation um ein Vielfaches. Wie sich weiterhin ergibt, besteht ihre Wirkung auf den Polymerisationsvorgang nicht nur in einer bloßen Beschleunigung der Startreaktion. Während nämlich bei der thermischen Polymerisation des reinen Styrols (und auch anderer Verbin-

¹ l. c.

² Liebigs Ann. Chem. 488, 1 (1931).

³ J. Amer. chem. Soc. 55, 1609 (1933).

⁴ l. c.

⁵ S. MEDWEDEW, E. CHILIKINA, V. KLIMENKOW: Acta physicochim. URSS. 11, 751 (1939).

dungen) die Grundviskosität des Polymeren im Laufe der Polymerisation konstant bleibt, nimmt sie hier bei Gegenwart von $1,3 \cdot 10^{-2}$ Molen Diisobutenozonid auf ein Mol Styrol bei 15°C , nachdem sie bis ungefähr 30% Styrolumsatz annähernd konstant geblieben ist, bei höheren Umsätzen zu, d. h. die bei Gegenwart dieses Katalysators erhaltenen Polymerisate können zum Unterschied von den thermischen auch nach erfolgtem Kettenabbruch nochmals in den Polymerisationsvorgang eingreifen.

Über die Wirkung des Benzoylperoxyds liegt eine eingehende kinetische Arbeit vor¹. Sie beschränkt sich allerdings im wesentlichen auf den Anfang der Polymerisation; die erst bei höheren Umsätzen auftretenden Erscheinungen entziehen sich daher der kinetischen Analyse. Die einfache kinetische Interpretation des mittleren Polymerisationsgrades als mittlere Anzahl von Wachstumsschritten, die auf einen Primärakt folgen, erfährt durch diese Arbeit eine große Stütze; die als Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlerem Polymerisationsgrad erhaltene Aktivierungsgeschwindigkeit geht nämlich in dem untersuchten Bereich (0,0083—0,248 Mol Benzoylperoxyd/Liter) mit der Katalysatorkonzentration linear. (Abb. 4.) Die Tatsache, daß eine gleiche Linearität mit der Styrolkonzentration nicht vorhanden ist, führt SCHULZ und HUSEMANN zu der Annahme eines der Polymerisation vorgelagerten Gleichgewichts, bei welchem es zur Bildung einer mit 4500 cal endothermen Hauptvalenzverbindung zwischen Styrol und Benzoylperoxyd kommt². Messungen, die in Toluollösung zu höheren Umsätzen ausgeführt werden, zeigen, daß der mittlere Polymerisationsgrad unter diesen Bedingungen im Laufe der Polymerisation etwas abnimmt. Das Kettenwachstum soll über freie Radikale verlaufen; entsprechend wird der Kettenabbruch als Reaktion zwischen zwei wachsenden Ketten angenommen. Die naheliegendste Erklärung der Tatsache, daß die bei Gegenwart von Benzoylperoxyd gebildeten Polymeren kürzerkettig sind als die thermischen, scheint uns allerdings von vornherein die Annahme eines zusätzlichen Kettenabbruchs durch das Peroxyd zu sein. Die kinetischen Ergebnisse von SCHULZ und HUSEMANN sind mit einer solchen Annahme durchaus vereinbar.

Eine grundlegende Frage bleibt unbeantwortet, ob es sich nämlich um eine echte Katalyse handelt, oder ob das Benzoylperoxyd durch die Polymerisation verbraucht wird. Nimmt man an, daß eine Polystyrolmolekel eine Molekel Benzoylperoxyd bindet, so wird bei dem Versuch mit dem größten Benzoylperoxydumsatz (3,5 Mol Styrol, 0,015 Mol Benzoylperoxyd/Liter, 79,4% Umsatz, $\bar{P} = 560$) nur $\frac{1}{3}$ des Benzoylperoxyds verbraucht, bei den übrigen Versuchen, die nur zu kleinen Polymerisationsumsätzen ausgeführt werden, noch sehr viel weniger. Hier kann man also nicht zwischen den beiden Möglichkeiten entscheiden; bei Versuchen mit höherem Benzoylperoxydumsatz wäre das aber sehr wohl der Fall.

Zu fast in allen Punkten den SCHULZschen entgegengesetzten Anschauungen kommen NORRISH und BROOKMAN³ bei der Untersuchung der Einwirkung des Benzoylperoxyds zwar und Methylnethacrylstozoneids. Das Hauptgewicht liegt auf Versuchen über die Polymerisation des Methylnethacrylats und dessen Mischpolymerisation mit Styrol, doch werden auch einige Versuche an reinem Styrol

¹ G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. physik. Chem., Abt. B 39, 246 (1938).

² Wie S. KAMENSKAJA und S. MEDWEDEW [Acta physicochim. URSS. 13, 565 (1940)] betonen, ist aber die Größe der aus den kinetischen Daten abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten mit diesem Wärmebedarf thermodynamisch nicht vereinbar. Man kann bei den hohen angewandten Styrolkonzentrationen eine einfache Beziehung zur Styrolkonzentration wohl auch gar nicht erwarten.

³ Proc. Roy. Soc. [London], Serie A 171, 147 (1939).

ausgeführt. Das hervorstechendste Ergebnis ist hier wieder, daß bei Gegenwart von Benzoylperoxyd das mittlere Molgewicht des Polystyrols im Laufe der Reaktion zunimmt. Diese Erscheinung wird bei Methylmethacrylat noch ausgeprägter und führt NORRISH und BROOKMAN zur Annahme des folgenden Mechanismus für die Polymerisation. Durch den Katalysator werden eine Anzahl von Polymerisationskeimen geliefert, und diese Anzahl bleibt während der ganzen Reaktion konstant. Das Kettenwachstum ist im Vergleich zur Bildung der Keime langsam und daher geschwindigkeitsbestimmend. Der Kettenabbruch besteht in einer Hydrierung durch das Monomere; für jede abgebrochene Kette beginnt also wieder eine neue zu wachsen, die Zahl der aktiven Zentren bleibt konstant. Auch die „thermische“ Polymerisation wird auf die Anwesenheit geringer Mengen Katalysator zurückgeführt. Danach handelt es sich um eine echte Katalyse. Es wäre wichtig festzustellen (und die Möglichkeit dazu besteht, wie schon ausgeführt wurde), ob das wirklich der Fall ist. Denn andererseits sind die von NORRISH und BROOKMAN verwendeten Benzoylperoxydkonzentrationen um zwei Größenordnungen geringer, ihre Polymerisationstemperaturen beträchtlich höher (90 und 100° gegen 27 und 50°) als bei SCHULZ und HUSEMANN. Dadurch ist z. B. die bei 90° und 0,0114 Mol% Benzoylperoxyd beobachtete Polymerisationsgeschwindigkeit nur ungefähr doppelt so groß als die der unkatalysierten Reaktion bei der gleichen Temperatur, d. h. man kann diese Geschwindigkeit hier nicht mehr außer acht lassen, wie das NORRISH und BROOKMAN tun. Wenn nun das Benzoylperoxyd durch die Polymerisation aufgebraucht wird, so könnte man das Anwachsen des Polymerisationsgrades auch auf die abnehmende Katalysatorkonzentration zurückführen. Bemerkenswerterweise steigt auch bei der Polymerisation des Methylmethacrylates nach NORRISH und BROOKMAN bei Gegenwart von Benzoylperoxyd (0,005 Mol% bei 90°, 0,0005 Mol% bei 130°) die Grundviskosität der Polymeren mit dem Umsatz linear an, während nach Versuchen von STRAIN¹ bei unkatalysierter Polymerisation in Benzollösung bei 65° das Molgewicht des Polymeren im Laufe der Reaktion abnimmt.

Neuere Versuche² zeigen, daß auch bei höherer Katalysatorkonzentration und niedrigeren Polymerisationstemperaturen eine Erhöhung der Grundviskosität der Polymerisate mit steigendem Umsatz stattfindet.

Hiermit wird auch bewiesen, daß die Zunahme der Grundviskosität nicht auf einen Verbrauch des Katalysators zurückgeführt werden kann. Die Versuche bei 50° lassen im Gegenteil erkennen, daß hier eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion eintritt, was wahrscheinlich durch eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses Styrol zu Benzoylperoxyd zugunsten des Peroxyds im Laufe der Polymerisation zu erklären ist. Allgemein muß man bei Polymerisationsreaktionen als stark exothermen Vorgängen auch eine Beschleunigung durch Selbsterwärmung in Betracht ziehen; bei den kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten in den vorstehenden Versuchen kann man sie aber noch außer acht lassen.

Tabelle 9. Polymerisation des Styrols mit $5 \cdot 10^{-4}$ Molen Benzoylperoxyd pro Mol Styrol.

Polymerisationstemp. °C	Reaktionsdauer Stunden	Styrolumsatz %	Grundviskosität des Polymeren
30	80	2,7	$3,0 \cdot 10^{-1}$
50	9	3,7	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	26	10,5	$1,8 \cdot 10^{-1}$
	71	37,1	$1,4 \cdot 10^{-1}$
	119	78,0	$2,4 \cdot 10^{-1}$
70	5	14,7	$0,88 \cdot 10^{-1}$
	24	69,2	$1,5 \cdot 10^{-1}$
	55	97	$2,0 \cdot 10^{-1}$
90	7,5	64,5	$0,91 \cdot 10^{-1}$

¹ Ind. Engng. Chem. 30, 345 (1938).

² J. W. BREITENBACH: Unveröffentlichte Versuche.

Eine Beschleunigung mit fortschreitender Reaktion bei kleiner Geschwindigkeit wird auch bei der Polymerisation des Chloroprens durch Tetralinhydroperoxyd beobachtet¹.

Tabelle 10.

Polymerisation des Chloroprens bei Gegenwart von Tetralinhydroperoxyd bei 40° C².

Konzentration des Peroxyds Mole/Mol Styrol	Reaktionsdauer Stunden	Chloroprenumsatz %	Zusammensetzung des Polymeren	
			löslich %	unlöslich %
0	5	0,39	—	—
	10	0,99	—	—
	48	3,60	96	0,9
1 · 10 ⁻²	5	4,4	98,7	1,2
	9,75	8,1	96,8	3,5
	20	20,4	91,2	5,0
2 · 10 ⁻²	5	6,4	—	—
	8	9,7	96	2,5
	21	38,2	85	7,7

Als Polymerisate einer Divinylverbindung können die Chloroprenpolymeren sich zu unlöslichen Produkten vernetzen. Die letzten beiden Spalten zeigen, daß diese Vernetzung schon bei kleinen Umsätzen merklich wird; ob es sich dabei um eine Wirkung des Peroxyds handelt, bleibt hier fraglich.

Einige Aufschlüsse über den Mechanismus der Wirkung hoher äußerer Drucke auf die Polymerisation geben Versuche über die Sauerstoffkatalyse an *n-Butyraldehyd*³. Die Absorptionsgeschwindigkeit beträgt (unter nicht näher bezeichneten Umständen) 0,5 ccm Sauerstoff in der Stunde. Mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge stimmt innerhalb eines Prozentes die Zunahme der Acidität der Probe überein; die Menge der gebildeten peroxydartigen Verbindung ist daher sehr gering. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird nach der Zähigkeitsänderung der Probe nach 24 Stunden bei 12000 Atmosphären äußerem Druck bei 28° geschätzt. Sie steigt mit zunehmender Sauerstoffaufnahme. Das Polymer ist bei normalem Druck unbeständig. Durch den spontanen Zerfall des primären Oxydes wird die Polymerisationskettenreaktion ausgelöst; der hohe Druck erzeugt eine geeignete Orientierung der Molekel in dem flüssigen Aldehyd, so daß die Reaktionsketten eine beträchtliche Länge erreichen können. Bei Versuchen, welche unter Sauerstoffausschluß ausgeführt wurden, bleibt die Polymerisation aus. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn Proben, die mit Sauerstoff in Berührung waren, anschließend, vor der Druckbehandlung, durch längere Zeit unter Sauerstoffausschluß stehen. Die primäre Sauerstoffverbindung zersetzt sich hier, ohne daß Polymerisation erfolgt. Somit ergibt sich ein maßgeblicher Einfluß der Orientierung in der Flüssigkeit auf die Größe der entstehenden Polymeren. Dieser Gesichtspunkt ist vielleicht auch von Wert zur Erklärung der bei normalen Drucken auftretenden großen Unterschiede im mittleren Polymerisationsgrad der verschiedenen Stoffe. In der gleichen Richtung deuten auch Versuche an α -Methylstyrol⁴. Dieses polymerisiert bei 100° unter Atmosphärendruck nicht, liefert aber bei der gleichen Temperatur unter 5000 Atmosphären ein glasiges Polymeres vom mittleren Polymerisationsgrad 50.

Kinetische Messungen liegen noch über die Benzoylperoxydkatalyse der Polymerisation des *Vinylacetates* vor⁵. Die Umsatzmessung erfolgt dilato-

¹ S. MEDWEDEW, E. CHILIKINA, V. KLIMENKOV: l. c.

² S. MEDWEDEW, E. CHILIKINA, V. KLIMENKOV: l. c. S. 759.

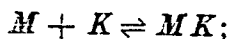
³ J. B. CONANT, W. R. PETERSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 628 (1932).

⁴ R. H. SAPIO, R. P. LINSTAD, D. M. NEWITT: J. chem. Soc. [London] 1937, 1784.

⁵ A. C. CUTHBERTSON, G. GEE, E. K. RIDEAL: l. c.

metrisch; nach STARKWEATHER und TAYLOR¹ geht nämlich die Volumskontraktion linear mit dem Umsatz (1% Volumskontraktion entspricht 3,65% Umsatz). Auch hier wird ein Anstieg der Geschwindigkeit im Lauf der Polymerisation beobachtet; zur Erklärung wird ein kinetisches Schema aufgestellt, das in allen wesentlichen Zügen mit dem von SCHULZ und HUSEMANN für die entsprechende Katalyse des Styrols entwickelten übereinstimmt, obwohl von diesen keine Induktionsperioden beobachtet werden.

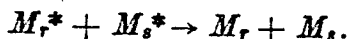
Aus den Monomeren bildet sich reversibel eine Verbindung mit dem Benzoylperoxyd:



diese zerfällt in verhältnismäßig langsamer Reaktion in einen polymerisationsfähigen Keim und den Katalysator:



In einer Kette von Wachstumsschritten erreicht der Keim eine gewisse Größe und verliert schließlich seine Wachstumsfähigkeit in einer Reaktion mit einer zweiten wachsenden Kette:



Der Grund für das unterschiedliche Verhalten des Styrols und Vinylacetates liegt auf dem Boden dieser Anschauungen in der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich die stationäre Konzentration an MK einstellt. Als charakteristische Größen werden die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit, die nach einem bestimmten Umsatz erreicht wird, und die dabei vorhandene Konzentration des Monomeren angegeben. Die Meßergebnisse müssen korrigiert werden, da weder die Temperatur noch die Konzentration des Katalysators während der Reaktion konstant gehalten werden können. Infolge der großen Polymerisationsgeschwindigkeit treten nämlich Temperaturüberhöhungen bis zu 17° auf; andererseits zerfällt das Benzoylperoxyd bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit in inaktive Produkte (Zerfall angenähert 1. Ordnung; Halbwertszeit bei 80° etwa 300 Minuten, bei 100° etwa 30 Minuten). Aus den kinetischen Ansätzen ergibt sich nach einigen Vereinfachungen, daß die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit der 3/2-Potenz der Konzentration des Monomeren und der 1/2 der des Katalysators proportional sein soll; dies stimmt angenähert mit den korrigierten Versuchsergebnissen überein. Es erscheint aber fraglich, ob die unter so ungünstigen Bedingungen erhaltenen Resultate eindeutige Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zulassen. So erhalten NORRISH und BROOKMAN², die auch die durch Benzoylperoxyd und Methylmethacrylatonid katalysierte Polymerisation des Methylmethacrylats messen, nach einer konstanten Anfangsgeschwindigkeit, von ungefähr 15% Umsatz an ebenfalls eine Geschwindigkeitszunahme, führen diese aber zur Gänze auf die auch von ihnen beobachtete Temperaturerhöhung (bis 20°) zurück.

Die folgenden Figuren geben einige wichtige Ergebnisse der Versuche an Styrol, Vinylacetat und Methylmethacrylat wieder.

Aus Abb. 6 sieht man, daß der Einfluß des Benzoylperoxyds auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinylacetat und Methylmethacrylat in der gleichen Größenordnung liegt. Abb. 3 und 5 zeigen aber, daß Styrol bedeutend weniger empfindlich ist als Vinylacetat. Man versteht damit, daß es für Styrol experimentell wesentlich einfacher ist, die ungestörte thermische Polymerisation zu beobachten als für die beiden anderen Stoffe.

¹ J. Amer. chem. Soc. 52, 4708 (1930). ² l. c.

Neuerdings wurde auch die benzoylperoxydkatalysierte Polymerisation des Vinylacetats in Benzollösung untersucht¹. Durch jodometrische Bestimmung

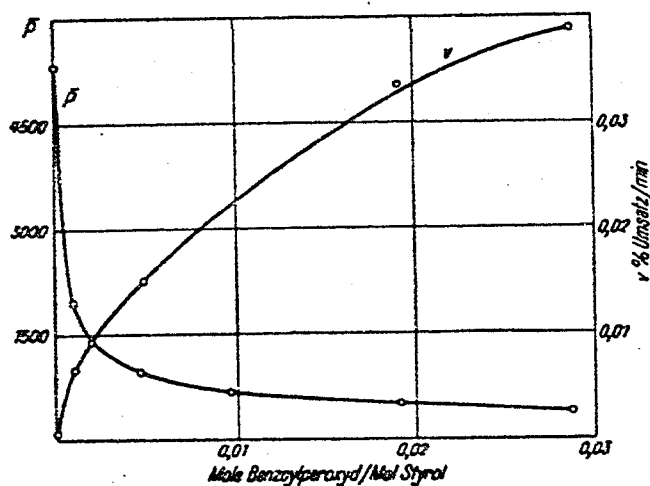


Abb. 3. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit v und des mittleren Polymerisationsgrades der Polymeren P in einer Mischung aus 90 Teilen Styrol und 10 Teilen Toluol (8,65 Mol. Styrol/Liter) bei 50° von der Katalysatorkonzentration².

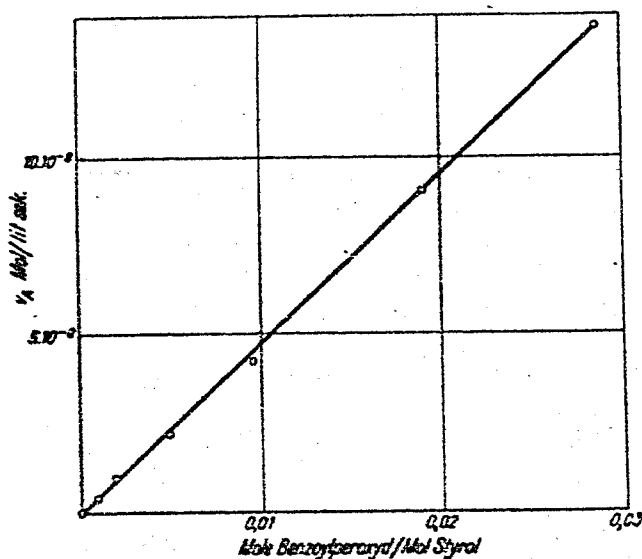


Abb. 4. Abhängigkeit der aus den Größen der Abb. 3 berechneten Geschwindigkeit der Aktivierungsreaktion v_A von der Katalysatorkonzentration.

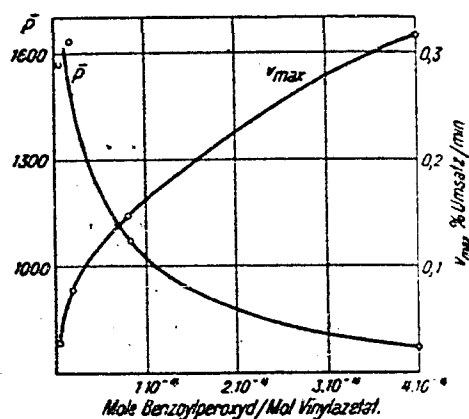


Abb. 5. Abhängigkeit der Maximalgeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades der Polymeren von der Katalysatorkonzentration für reines Vinylacetat bei 60°³.

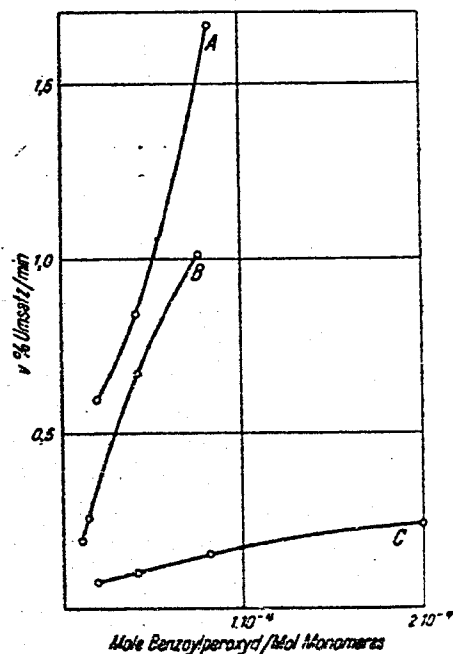


Abb. 6. Abhängigkeit der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit des reinen Vinylacetats und der Anfangs- und maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit des reinen Methylmethacrylats von der Katalysatorkonzentration bei 80°⁴.

A: Methylmethacrylat, Maximalgeschwindigkeit
B: Vinylacetat, Maximalgeschwindigkeit
C: Methylmethacrylat, Anfangsgeschwindigkeit

¹ S. KAMENSKAJA, S. MEDWEDEW: Acta physicochim. URSS. 13, 565 (1940).

² Nach G. V. SCHULZ, E. HUEMANN: l. c. S. 256. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist hier die Anfangsgeschwindigkeit, welche, da die Versuche ja keine Induktionsperiode zeigen, zugleich die maximale Geschwindigkeit ist.

³ Nach CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL: l. c. Der mittlere Polymerisationsgrad wurde hier nur am Ende eines jeden Versuches bestimmt; die angegebenen Zahlen haben wohl nur als Relativwerte Bedeutung, da nur viscosimetrische Messungen (unter Verwendung einer K_M -Konstanten $2,6 \cdot 10^{-4}$) ausgeführt wurden. Wie schon erwähnt wurde, kann aber das Benzoylperoxyd auch den K_M -Wert beeinflussen.

⁴ Nach CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL: l. c. Bemerkenswerterweise sind trotz der geringen Temperaturdifferenz gegen Abb. 5 die Verhältnisse bei der Abhängigkeit

des Benzoylperoxyds wird festgestellt, daß seine Konzentration im Laufe der Polymerisation abnimmt. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme ist viel größer als die des thermischen Zerfalls des Peroxyds in Benzol- oder Toluollösung.

Beim Vergleich der Angaben über Polymerisationsgeschwindigkeit und spezifische Viscosität der Polymeren zeigt sich eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Verhältnissen beim Styrol². Für Polymerisationstemperatur 50° C, Konzentration des Monomeren (Styrol in Toluol, Vinylacetat in Benzol) 2,73 Mol pro Liter, Konzentration des Benzoylperoxyds $4 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Liter ergibt sich für Styrol ein

Tabelle 11. Halbwertszeit des Benzoylperoxydzerfalls in Benzol- und Toluollösung mit und ohne Zusatz von Vinylacetat¹.

Temperatur °C	Halbwertszeit, Minuten		Lösungs- mittel
	ohne Zusatz	mit Vinylacetat	
60	—	2760	Benzol
75	600	400	Benzol
80	300	—	Toluol
85	190	90	Benzol
100	30	—	Toluol

Umsatz von 1,24% nach einer Stunde, für Vinylacetat 0,70%; die Grundviscosität des Polystyrols ist $2,5 \cdot 10^{-2}$, die des Polyvinylacetats $2,7 \cdot 10^{-2}$. Weiter stimmt die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren sehr nahe überein; es geht auch in beiden Fällen die Polymerisationsgeschwindigkeit angenähert direkt, die spezifische Viscosität der Polymeren umgekehrt proportional der Wurzel aus der Katalysatorkonzentration. Damit wird auch für das Vinylacetat die als Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit und Grundviscosität erhaltene Größe (Aktivierungsgeschwindigkeit) der Katalysatorkonzentration proportional und man könnte darin eine Bestätigung der Auffassung des mittleren Polymerisationsgrades als Kettenlänge der Polymerisation erblicken. Das würde eine weitere Stütze dadurch erfahren, daß auch die Aktivierungsenergie dieses Primärvorganges sehr nahe mit der beim Styrol beobachteten übereinstimmt.

Wie die folgende Tabelle zeigt, findet in beiden Fällen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Polymerisation der unverdünnten Monomeren eine Abnahme der Grundviscosität während der Polymerisation statt.

Tabelle 12. Änderung der Grundviscosität der Polymeren während der Polymerisation. (Die Grundviscosität der ersten Messung ist willkürlich gleich 1 gesetzt².) Polymerisationstemperatur 50° C.

	Umsatz %	Grund- viscosi- tät		Umsatz %	Grund- viscosi- tät
Vinylacetat 2,73 Mol/Liter	5,8	1,00	Styrol 3,5 Mol/Liter	3,7	1,00
	7,4	1,02		11,9	1,00
	10,5	0,96		23,0	0,97
	14,8	0,92		31,8	0,95
Benzoylperoxyd $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter	22,8	0,92	Benzoylperoxyd $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter	48,3	0,97
	33,5	0,85		59,4	0,95
				79,4	0,93

Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß eine nähere Betrachtung gerade der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Grundviscositäten Schwierig-

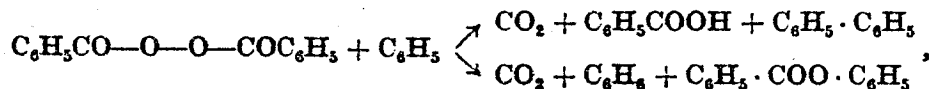
des mittleren Polymerisationsgrades von der Katalysatorkonzentration hier vollkommen undurchsichtig, da besonders bei längerer Reaktionsdauer zum Teil Produkte gebildet werden, die in Benzol unlöslich sind. Dieser Effekt wird auf das Auftreten von Verzweigungsreaktionen zurückgeführt. — R. G. W. NORRISH, E. F. BROOKMAN: l. c.

¹ Nach KAMENSKAJA, MEDWEDEW: l. c. S. 576. — CUTHBERTSON, GEE, RIDEAL: l. c.

² G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: l. c.

³ Nach KAMENSKAJA, MEDWEDEW: l. c. S. 572. — SCHULZ, HUSEMANN: l. c. S. 271.

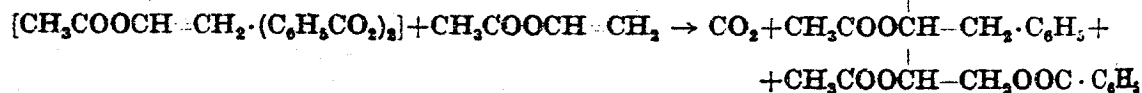
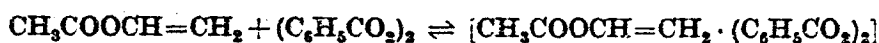
keiten ergeben. Um die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Grundviscosität der Polymeren zu erklären, nehmen KAMENSKAJA und MEDWEDEW einen etwas abweichenden Polymerisationsmechanismus an. In Anlehnung an GELISSEN und HERMANS¹, nach welchen Benzoylperoxyd beim Zerfall in Benzol- und Toluollösung mit diesen Kohlenwasserstoffen nach folgendem Schema reagiert



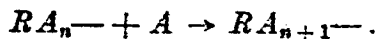
nehmen sie an, daß auch die radikalartigen Polymerisationszwischenstufen mit dem Lösungsmittel reagieren können. Die Länge der Reaktionskette ist also nicht identisch mit dem Polymerisationsgrad, da das Wachstum eines Radikals nicht nur durch Rekombination mit einem zweiten, sondern auch durch Addition eines Wasserstoffatoms, vor allem von einer Lösungsmittelmolekel, abgebrochen werden kann. Es wird so das Wachstum einer neuen Molekel des Polymeren verursacht.

Für die Startreaktion wird auf eine reversible Komplexbildung zwischen Benzoylperoxyd und Vinylacetat geschlossen. Durch Reaktion dieses Komplexes mit einer weiteren Molekel Vinylacetat entstehen zwei wachstumfähige Radikale. Das vollständige kinetische Schema ist also folgendes:

1. Bildung von primären aktiven Zentren.



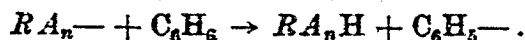
2. Kettenwachstum (die Bruchstücke des Benzoylperoxyds werden mit R, das Vinylacetat mit A bezeichnet).



3. Kettenabbruch.



4. Übertragung der Kette.



Angesichts des schon beim Styrol erwiesenen mehrfachen Einflusses des Peroxyds auf den Polymerisationsvorgang, der hier unberücksichtigt bleibt, sind diese Schlüsse aber nicht überzeugend. Von den Autoren wurde das Stattfinden einer Übertragungsreaktion auch zur kinetischen Deutung der Styrolpolymerisation in Lösung angenommen. Es konnte aber experimentell nachgewiesen werden, daß zumindest im Monochlorbenzol, Toluol und Benzol eine solche Reaktion nicht stattfindet².

MAEVEL, DEC und COOKE jr.³ messen die Geschwindigkeit der durch Benzoylperoxyd beschleunigten Polymerisation zweier optisch aktiver Ester, des Vinyl- β -Phenylbutyrats und des d-sek.-Butyl- α -Chloracrylats. Die Messung erfolgt polarimetrisch, da sich Mono- und Polymeres in der spezifischen Drehung stark unterscheiden (Monomere $[\alpha]_D^{25} = -20,4^\circ$ und $+27,5^\circ$, Polymere $[\alpha]_D^{25} = -29,2^\circ$ und $+11,04^\circ$). Es ist so zwar eine Messung der Geschwindigkeit ohne Eingriff in

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 285 (1925).

² J. W. BREITENBACH: Naturwiss. 29, 708, 784 (1941).

³ J. Amer. chem. Soc. 62, 3499 (1940).

das reagierende System möglich, doch muß das Polarimeterrohr zur Messung immer wieder abgekühlt werden, da wegen der im Glase auftretenden Spannung eine Ablesung bei der Reaktionstemperatur nicht vorgenommen werden kann. Die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit während eines Versuches gehorcht dem Zeitgesetz erster Ordnung.

Tabelle 13. Polymerisation optisch aktiver Ester in Dioxanlösung bei 60°. Konzentration des Benzoylperoxyd $8,25 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

	Konzentration Mol/Liter	Halbwertzeit Minuten		Konzentration Mol/Liter	Halbwertzeit Minuten
Vinyl-1- β -Phenylbutyrat	0,126	124	d-sek.-butyl- α -Chloracrylat	0,38	78
	0,314	153		0,41	90
	0,382	173			

Weitere Versuche an d-sek.-Butyl- α -Chloracrylat in Dioxanlösung nach derselben Methode werden von CH. PRICE und R. W. KELL² ausgeführt. Die Polymerisationstemperaturen liegen zwischen 26 und 68°, die Konzentration des Monomeren zwischen 0,15 und 0,7, die des Katalysators zwischen 0,07 und 0,46 Mol/Liter, also in der gleichen Größenordnung wie das Monomere. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des Monomeren und der Wurzel aus der Konzentration des Katalysators. Als Primärvorgang wird der Zerfall des Benzoylperoxyds in zwei freie Radikale angenommen; diese bilden die Träger der Wachstumsreaktion, der Abbruch besteht in einer Vereinigung oder Disproportionierung zweier freier Radikale.

Starke Temperaturerhöhung im Laufe der Polymerisation wird von SCHULZ und BLASCHKE³ bei der Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters durch Benzoylperoxyd und Sauerstoff beobachtet; sie erweist sich in hohem Maße abhängig vom Durchmesser der zylindrischen Reaktionsgefäße.

Unter diesen Bedingungen ist es natürlich schwierig, aus dem ebenfalls beobachteten Geschwindigkeitsanstieg, der von den Autoren als Explosion bezeichnet wird, eindeutige Schlüsse zu ziehen. Nach SCHULZ und BLASCHKE soll es sich um eine Explosion durch Kettenverzweigung und nicht um eine Wärmeexplosion handeln, doch ist ihre Argumentation wenig überzeugend. Insbesondere steht ihre Angabe, daß Styrol im Gegensatz zu Methacrylsäuremethylester keine Neigung zur Explosion zeigt, im Widerspruch zu den Erfahrungen der Technik⁵.

Auch im Falle des Styrols tritt unter ähnlichen Bedingungen merkliche Temperaturerhöhung ein. In einem Rohr mit 20 mm innerem Durchmesser betrug der maximale Temperaturanstieg bei einer Polymerisationstemperatur von 100° mit 1% Benzoylperoxyd 20° C°. Bei senkrecht stehendem Rohr und ohne Rührung war dabei der Temperaturverlauf in verschiedenen Teilen der Probe sehr verschieden, was nachdrücklich darauf hinweist, daß für kinetische Arbeiten solche Bedingungen vermieden werden müssen.

Tabelle 14. Maximale Temperaturerhöhung bei der Polymerisation des Methylmethacrylats unter Luft⁴.

Rohrdurchmesser mm	Maximale Temperaturerhöhung °C
39,1	71
31,7	66
28,3	56
21,8	32
17,5	9

¹ Nach C. S. MARVEL, J. DEC, H. G. COOKE jr.: l. c. S. 3503.

² J. Amer. chem. Soc. 63, 2798 (1941).

³ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 749 (1941).

⁴ SCHULZ, BLASCHKE: l. c. S. 759.

⁵ Freundliche Privatmitteilung von H. HOFF, Ludwigshafen.

⁶ J. W. BREITENBACH: Unveröffentlichte Versuche.

Es erscheint möglich, daß das zweifellos unterschiedliche Verhalten des Styrols und des Methacrylsäuremethylesters auf eine verschiedene Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion zurückzuführen ist, die ja in erster Linie das Tempo der Wärmeproduktion bestimmt. Dafür spricht auch die größere Kettenlänge der unter vergleichbaren Bedingungen entstandenen Methylmethacrylatpolymeren.

Von SCHULZ und BLASCHKE¹ wird der Anfangsteil der Reaktion bei dem nur eine schwache Temperaturerhöhung eintritt (Vorperiode) kinetisch ausgewertet. Der Reaktionsmechanismus entspricht dem von SCHULZ und HUSEMANN für das Styrol entwickelten, nur wird, da der aus der Grundviscosität der Polymerisate berechnete mittlere Polymerisationsgrad nicht alle Beziehungen erfüllt, die sich aus diesem Schema für die mittlere Kettenlänge der Polymerisationskettenreaktion ergeben, noch das Stattfinden einer Übertragungsreaktion angenommen. Bei dieser soll eine monomere Molekel eine wachsende Kette durch Abgabe eines Wasserstoffatoms absättigen und hierbei in einen Radikalzustand übergehen, der Anlaß zu weiteren Kettenwachstum gibt.

Schließlich ist noch die Wirkung des Sauerstoffes bei *photochemischen* Polymerisationen von Interesse. Während die Photopolymerisation einiger Stoffe, z. B. die des Styrols² und Chloroprens³, ebenso wie die thermische Polymerisation durch Sauerstoff beschleunigt wird, wirkt dieser in anderen Fällen als Inhibitor (vgl. Tabelle 20, Nr. 83).

Überblicken wir die Ergebnisse der in diesem Abschnitt besprochenen Arbeiten, so können wir zunächst feststellen, daß von jenen, die dem am Anfange aufgestellten, einfachen Polymerisationsschema widersprechen, keine einer ernsthaften Kritik standhält, daß es aber hingegen durch viele eine gute Bestätigung erfährt. Was die Beschleunigung durch elementaren Sauerstoff betrifft, so ist es sicher, daß dieser nicht als solcher wirkt, sondern zunächst mit dem Monomeren eine Anlagerungsverbindung, den eigentlichen Katalysator, bildet. Peroxyde scheinen zunächst wieder mit dem Monomeren eine Verbindung zu geben, über deren Natur nichts Näheres bekannt ist. Erst dieser Komplex liefert eine wachstumsfähige Verbindung von ebenfalls noch unbekannter chemischer Natur, die aber von vielen Seiten als freies Radikal angesprochen wird. Damit bleibt auch der chemische Charakter der Wachstumsreaktion noch dunkel. Der Kettenabbruch wird meist als eine Reaktion zwischen zwei wachsenden Ketten von Radikalcharakter gedeutet. Hierzu kommt aber sicher noch eine spezifische Abbruchwirkung der Peroxyde, die bei der Besprechung der Polymerisationsverzögerer noch näher diskutiert werden soll. Außerdem ergibt sich noch eine weitere Wirkung des Peroxyds: die Zunahme der mittleren Kettenlänge mit steigendem Umsatz, zumindest bei der Polymerisation unverdünnter Monomere. Diese ist wahrscheinlich auf die Verknüpfung polymerer Molekel zurückzuführen.

2. Organische Substanzen, die in freie Radikale zerfallen.

Die Ansicht, daß die Zwischenstufen der Polymerisation freie Radikale sind, wurde von SCHULZ und Mitarbeitern besonders durch das Studium der Polymerisationsbeeinflussung durch Substanzen, deren Zerfall in freie Radikale bekannt ist, experimentell zu stützen gesucht. Versuche mit Zusatz von Tetraphenylbernsteinsäuredinitril⁴ zeigen keine eindeutigen Ergebnisse, da die Temperatur

¹ Z. physik. Chem., Abt. B 51, 75 (1942).

² H. S. TAYLOR, A. A. VERNON: J. Amer. chem. Soc. 53, 2527 (1931).

³ I. WILLIAMS, H. W. WALKER: Ind. Engng. Chem. 25, 199 (1933).

⁴ G. V. SCHULZ, G. WITTIG: Naturwiss. 27, 387 (1939).

hier so hoch gewählt werden muß (100°), daß die thermische Polymerisationsgeschwindigkeit stark hervortritt. Außerdem wird die Hauptmenge des Dinitrils direkt an die Doppelbindung des Styrols addiert, und nur etwa 10% wirken polymerisationsanregend. Immerhin liegt die Ähnlichkeit mit den Verhältnissen beim Benzoylperoxyd auf der Hand, wie am besten ein Vergleich mit den Angaben von NORRISH und BROOKMAN zeigt.

Tabelle 15. *Wirkung des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils und des Benzoylperoxyds auf die Polymerisation des reinen Styrols bei 100°¹.*

Beschleuniger	Reaktionsdauer	Umsatz	Mittleres Molgewicht
	Stunden	%	
Benzoylperoxyd $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Mol Styrol	—	1,78	140 000
	—	4,92	145 000
	—	10	148 000
	—	23	180 000
	—	37,4	200 000
	—	58,8	212 000
Tetraphenylbernsteinsäuredinitril $2,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Styrol	0,5	4	90 000
	1,0	6	115 000
	2,0	9	140 000

Das Dinitril ist aber nach etwa einer Stunde mit Sicherheit zur Gänze verbraucht; die Aktivierungsgeschwindigkeit ist nämlich nach dieser Zeit identisch mit der der rein thermischen Polymerisation; das Ansteigen des Molgewichts ist also hier durch das Absinken der Dinitrilkonzentration bedingt.

Geeigneter als diese reversible Radikalquelle erweist sich der irreversible Zerfall des Triphenylmethylazobenzols², da dessen Halbwertszeit bei 50° schon 60, bei 60° 20 Minuten beträgt (Abb. 7). Die thermische Polymerisation kann hier vollständig vernachlässigt werden. Die Versuche liefern wieder einen schönen Beweis für die Identität des mittleren Polymerisationsgrades mit der Kettenlänge der Polymerisationskettenreaktion. Bei Konzentrationen von $0,35$ bis $3,0 \cdot 10^{-5}$ Mole Azoverbindung/Mol Styrol wird nämlich auf 1 Mol Azoverbindung 1 Mol Polystyrol gebildet. Bei höheren Konzentrationen ($1 \cdot 10^{-4}$ — $6,67 \cdot 10^{-4}$ Mol Azoverbindung/Mol Styrol) findet auch schon eine Reaktion zwischen den Radikalen statt, so daß die Ausbeuten absinken. Mit vollendetem Zerfall der Azoverbindung hört auch die Polymerisation auf; das Molgewicht nimmt auch hier mit steigendem Umsatz zu.

Tabelle 16. *Polymerisation des Styrols durch Triphenylmethylazobenzol ($3 \cdot 10^{-5}$ Mol Azoverbindung/Mol Styrol) bei 50°³.*

Reaktionsdauer Minuten	Umsatz %	Mittlerer Polymerisations- grad	Reaktionsdauer Minuten	Umsatz %	Mittlerer Polymerisations- grad
31	0,155	171	160	0,575	238
60	0,263	179	240	0,765	292
110	0,435	204			

Die Analogie mit der Zunahme des mittleren Molgewichts bei der Benzoylperoxydkatalyse ist also doch nur eine äußerliche.

Es wurde auch die Einwirkung des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils auf die Polymerisation des *Methylmethacrylats* untersucht⁴. Die Ergebnisse sind noch

¹ G. V. SCHULZ, G. WITTIG: l. c. — R. G. W. NORRISH, E. F. BROOKMAN: l. c.

² G. V. SCHULZ: Naturwiss. 27, 659 (1939). ³ G. V. SCHULZ: l. c.

⁴ G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 265 (1941).

zu wenig klar, um ein abschließendes Urteil zu erlauben; es scheint aber, daß hier der bei der Benzoylperoxydkatalyse beobachtete größenordnungsmäßige Unterschied in der Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen Styrol und Methylmethacrylat nicht vorhanden ist; es dürfte sich dabei also um einen für die Peroxydkatalyse spezifischen Effekt handeln.

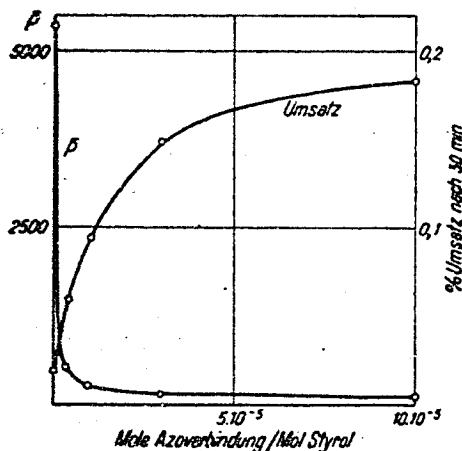


Abb. 7. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration der Azoverbindung¹. Polymerisationstemperatur 50° C.

primären Komplexverbindungen durch Wasser oder Alkohol werden aber die monomeren Produkte zurückgebildet².

Einen Überblick über die Wirksamkeit der verschiedenen Halogenide geben STAUDINGER und BRUSON³. Sie führen ihre Messungen zwar an Cyclopentadien durch, geben aber an, daß die Verhältnisse beim Styrol ganz ähnlich sind. Wirksame Katalysatoren sind danach: Bortrichlorid, Aluminiumbromid und -jodid; Zinntetrachlorid; Titan-tetrachlorid; Arsen-trifluorid und -trichlorid; Antimon-trichlorid, -tribromid und -pentachlorid; Eisen-trichlorid und -tribromid. Es wirken hauptsächlich solche Haloide, die mit organischen Körpern Molekülverbindungen geben. Salze, wie die Haloide der Alkali- und Erdalkalimetalle, und auch ausgesprochene Säurechloride wirken nicht ein. Von den erwähnten Katalysatoren liegt über das Zinntetrachlorid eine etwas eingehendere Untersuchung vor⁴. Bei der Einwirkung dieses Stoffes auf Styrol bildet sich ein tieforange gefärbtes, in reinem Zustand fast braunes Reaktionsprodukt; es handelt sich um eine Komplexverbindung zwischen Zinntetrachlorid und dem Polymeren, denn bei Alkoholzusatz fällt dieses reinweiß aus, während Zinntetrachlorid in Lösung geht.

Die kinetischen Messungen an der durch Zinntetrachlorid katalysierten Styrolpolymerisation in Tetrachlorkohlenstofflösung führen zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Es wird eine Induktionsperiode beobachtet, deren kinetische Bedeutung nicht ganz klar ist, die aber vielleicht auf Spuren Chlorwasserstoff zurückzuführen ist, welche aus dem Zinntetrachlorid stammen. Wie Versuche mit Zusatz von Chlorwasserstoff zeigen, verhindert dieser nämlich die Zinntetrachloridkatalyse und verbindet sich dabei mit dem Styrol zu α -Chloräthylbenzol. Wenn der Chlorwasserstoff aufgebraucht ist, setzt die Polymerisation ein. Dieser Befund ist wichtig, da er den Mechanismus einer Inhibitorwirkung klarstellt. Die große Wirksamkeit des Katalysators zeigt am besten ein Vergleich mit der Benzoylperoxydkatalyse. Wegen der mit Zinntetrachlorid

¹ Nach G. V. SCHULZ: l. c. S. 660.

² H. STAUDINGER, E. URECH: Helv. chim. Acta 12, 1107 (1929).

³ Liebigs Ann. Chem. 447, 110 (1926).

⁴ G. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1938, 246, 1046.

3. Anorganische Halogenverbindungen.

(Vgl. dazu Abschnitt HESSE, S. 68.)

Die Polymerisationskatalyse durch Haloidsalze ist nicht so allgemein wie die durch Sauerstoff. So werden z. B. eine Reihe von leicht polymerisierenden Verbindungen, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylbromid, Allylchlorid, Acrylsäure und Acrylsäureester, durch Zinn-4-chlorid, einen der wirksamsten Vertreter dieser Verbindungsklasse, nicht polymerisiert. Es tritt zwar, wenn man Zinn-4-chlorid mit der freien Acrylsäure oder mit ihrem Methylester mischt, lebhaftere Wärmeentwicklung ein. Nach Zersetzen der

auftretenden Induktionsperiode sind in Tabelle 17 in diesem Fall nicht die Anfangs-, sondern die Maximalgeschwindigkeiten angeführt.

Tabelle 17. *Polymerisation des Styrols durch Zinntetrachlorid¹ in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 25° und durch Benzoylperoxyd² in Toluollösung bei 27°.*

Katalyse	Konzentration des Styrols Mol/Liter	Konzentration des Katalysators Mol/l	Mol Katalysator/Mol Styrol	Umsatzgeschwindigkeit % Styrol/Min	Mittlerer Polymerisationsgrad
Zinntetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°	0,433	0,0507	$1,17 \cdot 10^{-1}$	0,0231	12
	0,866	0,0507	$5,85 \cdot 10^{-2}$	0,22	16
	0,870	0,0560	$6,44 \cdot 10^{-2}$	0,184	20
	0,866	0,109	$1,26 \cdot 10^{-1}$	0,30	18
	0,860	0,150	$1,74 \cdot 10^{-1}$	0,558	16
	1,732	0,0422	$2,44 \cdot 10^{-2}$	1,56	24
	1,73	0,0507	$2,93 \cdot 10^{-2}$	1,82	22
	1,736	0,0644	$3,7 \cdot 10^{-2}$	2,42	26
Benzoylperoxyd in Toluol bei 27°	0,96	0,0412	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$5,71 \cdot 10^{-4}$	300
	1,20	0,0412	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	350
	1,93	0,0412	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	530

Unter vergleichbaren Bedingungen ist also die Geschwindigkeit der durch Zinntetrachlorid bewirkten Polymerisationen 2000mal so groß als bei Benzoylperoxyd, der mittlere Polymerisationsgrad etwa 20mal kleiner. Schließt man ebenfalls auf die Geschwindigkeit des Primärvorganges, so unterscheiden sich diese um 5 Zehnerpotenzen. Während die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration annähernd linear, also durchaus normal ist, ist die von der Konzentration des Styrols ungewöhnlich groß. Doppelter Styrolkonzentration entspricht in gleichen Zeiten etwa 10facher Umsatz. Allerdings ist die Abnahme der Geschwindigkeit mit steigendem Umsatz sehr viel geringer, als nach diesem Befund zu erwarten wäre.

In einer weiteren Arbeit gibt WILLIAMS³ eine mathematische Formulierung der Verhältnisse bei der Zinn-4-Chlorid-Katalyse. Für die Polymerisationsgeschwindigkeit gilt die Beziehung

$$-d(a-x)/dt = kca(a-x)^3,$$

wo a die Anfangskonzentration des Styrols, c die des Zinn-4-Chlorids und x die zur Zeit t umgesetzte Styrolmenge ist. Das mittlere Molgewicht der entstehenden Polymeren ist unabhängig von der Katalysatorkonzentration.

Tabelle 18. *Zinn-4-Chloridkonzentration und mittleres Molgewicht der Polymeren⁴. Polymerisation in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 25° C.*

1,73 Mole Styrol im Liter.								
Mole Zinn-4-Chlorid/Mol Styrol ...	0,137	0,116	0,0923	0,0894	0,0808	0,0773	0,0338	
Mittleres Molgewicht ⁵	2700	2500	2400	2700	2500	2400	2400	
Mole Zinn-4-Chlorid/Mol Styrol ...	0,0317	0,0291	0,0272	0,0191	0,0165	0,0130		
Mittleres Molgewicht ⁵	2300	2400	2600	2400	2600	2400		
3,5 Mole Styrol im Liter.								
Mole Zinn-4-Chlorid/Mol Styrol ...	0,054	0,046	0,0145	0,012	0,0094			
Mittleres Molgewicht ⁵	3300	3200	3200	3100	3200			

¹ G. WILLIAMS: l. c. S. 250.

² G. V. SCHULZ, E. HUSEMANN: l. c. S. 256.

³ J. chem. Soc. [London] 1940, 775.

⁴ Nach G. WILLIAMS: l. c. S. 777.

⁵ Die Molgewichte sind aus Viskositätsmessungen nach der Beziehung $M = \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{\eta}{c} - 0,2\right)}$ berechnet. — Vgl. H. STAUDINGER: Die hochmol. organischen Verbindungen, S. 181.

Weiter ist das mittlere Molgewicht der Quadratwurzel aus der Konzentration des Styrols proportional. Die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen 0 und 38° C ist gering. Infolge der unvollkommenen Reproduzierbarkeit der Versuche ist eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht möglich. Aus den größten Änderungen erhält WILLIAMS den Wert 3200 cal. Die größte Änderung des mittleren Molgewichts der Polymeren im selben Temperaturbereich war unter vergleichbaren Bedingungen von 3000 auf 2500.

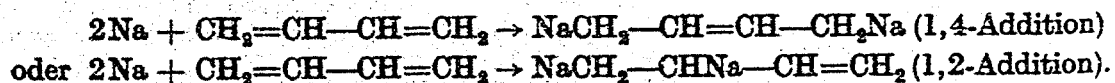
Eine befriedigende kinetische Deutung der Versuche ist noch nicht möglich. WILLIAMS schlägt folgenden Mechanismus vor. Es bildet sich zunächst ein Komplex zwischen einer Zinn-4-Chlorid und einer Styrolmolekel, Dieser stößt mit einer zweiten Styrolmolekel zusammen und hält sie lange genug fest, um einen Zusammenstoß mit einer dritten zu ermöglichen. Die Aktivierungsenergie der Bildung dieses trimeren Polymerisationskeimes muß als so klein angenommen werden, daß alle möglichen mono- und bimolekularen Startreaktionen dagegen zurücktreten. WILLIAMS macht außerdem wahrscheinlich, daß Zinn-4-Chlorid sich auch an der Wachstums- und Abbruchsreaktion beteiligt.

Einige Versuche werden auch mit Bor-3-Chlorid und Antimon-5-Chlorid angestellt. Antimon-5-Chlorid erweist sich als wirksamster Katalysator; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist hier zumindest 10^4 — 10^5 mal größer als bei Gegenwart von Bor-3-chlorid. Das Molgewicht der Polymeren ist ungefähr $\frac{1}{3}$ so groß als das der bei Gegenwart von Bor-3-chlorid gebildeten. Die katalytische Wirksamkeit des Zinn-4-chlorids liegt ungefähr in der Mitte zwischen beiden; die Polymerisation in Tetrachlorkohlenstofflösung verläuft bei Gegenwart von Zinn-4-chlorid ungefähr 10^3 mal schneller als mit Bor-3-chlorid. Antimon-5-chlorid gibt keine vollständige Polymerisation; es wirkt außerdem chlorierend und wird rasch zerstört.

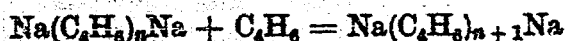
4. Alkalimetalle.

(Vgl. dazu Abschnitt ZIEGLER, S. 106.)

Einige Aufklärung über die durch Alkalimetalle bewirkte Polymerisation verdanken wir ZIEGLER und seinen Mitarbeitern. Sie ist von besonderer Bedeutung für Butadienderivate. Es sind zwei Vorgänge zu unterscheiden. Erstens die Bildung einer Verbindung zwischen zwei Natriumatomen und einer Molekel des Monomeren:



Zweitens stufenweise Addition weiterer Monomeren an die metallorganische Verbindung, metallorganische Synthese. Wenn die Geschwindigkeit der zweiten



Reaktion viel größer als die der ersten ist, entstehen hochpolymere Produkte. Man sieht, daß hier große Möglichkeiten für kinetische Messungen vorhanden sind, besonders wenn man die erste heterogene Stufe vermeidet, indem man die Polymerisation durch lösliche organische Alkalimetallverbindungen hervorruft¹. Weiter erwies sich auch metallisches Lithium als sehr brauchbar, da es das Geschwindigkeitsverhältnis stark zugunsten der Reaktion 1 verschiebt und daher die Bildung niedrig molekularer Produkte bewirkt². Außerdem ließ sich

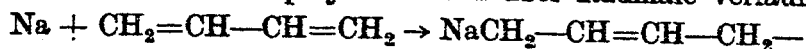
¹ K. ZIEGLER, K. BÄHR: Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 253 (1928).

² K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN, A. WENZ: Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934).

die Wachstumsreaktion durch Zusatz geeigneter Stoffe (besonders Amine), die das Natrium der primären 1,4-Metallverbindung durch Wasserstoff ersetzen, unterbinden¹.

Nach ZIEGLER und BÄHR² vermögen sich Alkalimetallalkyle nur an konjugierte oder einem Benzolkern benachbarte Doppelbindungen zu addieren; dadurch ergibt sich die Beschränkung dieser Polymerisationskatalyse. Allerdings wird aber auch ein ganz andersartig gebauter Stoff, das Äthylenoxyd, durch Natrium polymerisiert³. Weiter ist auch der chemische Bau der entstehenden metallorganischen Verbindung selbst für ihre Additionsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung⁴.

Die Ansicht, daß die Alkalipolymerisation über Radikale verläuft⁵:



scheint nach kinetischen Versuchen nicht zuzutreffen⁶. Vielmehr bestätigen diese vollauf den ZIEGLERSCHEN Polymerisationsmechanismus. An Hand der vorliegenden Angaben ist es allerdings nicht möglich zu entscheiden, ob es sich um eine echte Katalyse handelt. Bei Versuchen, die zu hohem Umsatz ausgeführt werden, entstehen nämlich unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf 1 Mol Katalysator 1,65, 1,0, 0,92, 0,92 Mole Polymeres. Katalysatormenge und Umsatz liegen in der gleichen Größenordnung.

Schließlich ist noch die Feststellung von Interesse, daß sowohl durch Lithiumbutyl als auch durch Phenylisopropylkalium bei tiefen Temperaturen (-50°C) 1,2-Polymeres gebildet wird, bei hohen ($100-115^\circ\text{C}$) 1,4 Polymeres. Damit ist in einem Falle nachgewiesen, daß die Polymerisationstemperatur nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch den chemischen Bau der Polymerisate maßgeblich beeinflußt⁷.

5. Floridin.

Eine sehr wirksame heterogene Katalyse einiger Polymerisationsreaktionen liefert aktivierte Floridaerde, Floridin. Ausgedehnte Untersuchungen stammen von LEBEDEV und seinen Mitarbeitern⁸. Hier finden sich auch genaue Angaben über die chemische Zusammensetzung und Aktivierung des Floridins⁹. LEBEDEV und FILONENKO kommen zu dem Schluß, daß sich nur asymmetrisch zwei- und dreifach substituierte Äthylenderivate durch Floridin polymerisieren lassen, einfach sowie symmetrisch zwei- und vierfach substituierte hingegen nicht. Gegen die Allgemeingültigkeit dieses Befundes wendet sich VAN WINKLE¹⁰, der Propylen unter Druck mit Floridin zur Polymerisation bringt.

Das Verhalten des Styrols steht ebenfalls mit diesen allgemeinen Schlüssen im Widerspruch. Nach TOIVONEN¹¹, der die Polymerisation des reinen und in

¹ K. ZIEGLER, L. JAKOB: Liebigs Ann. Chem. 511, 45 (1934).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 253 (1928).

³ H. STAUDINGER, O. SCHWEIZER: Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2395 (1929).

⁴ K. ZIEGLER, H. KLEINER: Liebigs Ann. Chem. 478, 57 (1929).

⁵ E. BERGMANN: Trans. Faraday Soc. 32, 295 (1936).

⁶ A. ARKIN, S. MEDVEDEV: Trans. Faraday Soc. 32, 286, 411 (1936).

⁷ K. ZIEGLER, H. GRIMM, R. WILLER: Liebigs Ann. Chem. 542, 90 (1939).

⁸ S. W. LEBEDEV, J. ANDREWSKY, A. MATYUSCHKINA: Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2349 (1923). — S. W. LEBEDEV, E. P. FILONENKO: Ebenda 59, 163 (1925). — S. W. LEBEDEV, WINOGRODOW-WOLSHINKI: J. russ. physik.-chem. Ges. 60, 441 (1928). — S. W. LEBEDEV, G. G. KOBILANSKY: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 103 (1935). — S. W. LEBEDEV, I. A. LIWSCHITZ: Russ. chem. J. 4 (66), 13 (1934). — S. W. LEBEDEV, S. M. ORLOW: Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 5, 1589 (1935). — S. W. LEBEDEV, A. BOGMAN: Ebenda 5, 1595 (1935).

⁹ Vgl. auch S. M. SLOBODIN: Chem. J. Ser. B, J. appl. Chem. 8, 35 (1935).

¹⁰ J. Amer. pharmac. Assoc. 17, 544 (1928).

¹¹ Zit. bei H. STAUDINGER: Die Hochmol. organischen Verbindungen, S. 160.

Benzol gelösten Styrols durch Floridin untersucht, ist der Polymerisationsgrad von der Verdünnung unabhängig; durch die Verdünnung sinkt lediglich die Ausbeute an Polymeren. Es entstehen sehr niedrig molekulare Produkte, vom Dimeren bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad 10.

Am eingehendsten untersucht ist das Verhalten des Isobutens. Ein direkter Vergleich der Geschwindigkeit der katalysierten und nichtkatalysierten Reaktion ist wegen der großen Geschwindigkeitserhöhung nicht möglich. Während rein thermisch bei 200° C in 14 Tagen 6—8% Polymeres, und zwar Triisobuten, erhalten wird, erfolgt bei Anwesenheit von Floridin schon bei Zimmertemperatur heftige Polymerisation (vorübergehender Temperaturanstieg auf 110 bis 135°). Über die Kettenlänge der dabei entstehenden Produkte orientiert die folgende Tabelle.

Tabelle 19. *Zusammensetzung eines Isobuten-Floridin-Polymerisats*¹.

Di-isobuten	17 %	Hexa-isobuten	1 %
Tri-isobuten	50 %	Hepta-isobuten	0,5 %
Tetra-isobuten	17 %	Hochsiedender Rest (mittlerer	
Penta-isobuten	5 %	Polymerisationsgrad 15)	9,5 %

Bei tiefen Temperaturen und besonders mit mäßig aktivem Katalysator und Verlängerung der Berührungsdauer zwischen Polymeren und Katalysator können aber sehr viel höherpolymere Produkte entstehen.

6. Schwermetallsulfide.

Welch unübersichtliche Verhältnisse bei einer heterogenen Polymerisationskatalyse herrschen können, zeigt eine Untersuchung von INGOLD und WASSERMANN². Zunächst wird festgestellt, daß auf die Dimerisierung des Cyclopentadiens schwarze Sulfide (Kupfer-2-, Kupfer-1-, Silber-, Quecksilber-2-, Thallium-1-, Zinn-2-, Blei-, Wismut-3-, Eisen-2- und Nickel-sulfid) katalytisch wirksam sind, weiße und gelbe (Strontium-, Zink-, Cadmium-, Zinn-4- und Arsen-3-sulfid) dagegen nicht.

Einer der wirksamsten Katalysatoren ist Kupfer-2-sulfid, das dann in seinem polymerisierenden Verhalten gegen 2-Methylbuten-2 näher untersucht wird. Es zeigt sich, daß es in reinem Zustand unwirksam ist und daß verschieden hergestellte Präparate sehr unterschiedliche Wirksamkeit zeigen. Es erscheint wahrscheinlich, daß die verschiedene Wirksamkeit durch Kompensation eines Inhibitoreffektes zustande kommt.

7. Säuren.

(Vgl. dazu Abschnitt SCHMID, S. 1.)

Bei der Säurekatalyse der Polymerisation wird man am ehesten eine *Polarisierung* der Doppelbindung als Primärakt annehmen können. Es ist aber unwahrscheinlich, daß es hierbei bis zur Aufnahme³ oder Abgabe⁴ eines Protons kommt. Eine ausführliche Diskussion der unter den gewöhnlichen Polymerisationsbedingungen noch bestehenden weiteren Reaktionsmöglichkeiten, durch die der reine Polymerisationsmechanismus verwischt werden kann, wird von WACHTER⁵ gegeben.

Styrol wird durch konzentrierte Schwefelsäure in heftiger Reaktion zu niedrig polymeren Produkten polymerisiert; ebenso Inden, bei dem der Polymerisations-

¹ S. W. LEBEDEV, G. G. KOBLIANSKY: l. c. S. 107.

² Trans. Faraday Soc. 35, 1022 (1939).

³ F. C. WHITMOORE: Ind. Engng. Chem. 26, 94 (1934).

⁴ W. J. SPARKS, R. ROSEN, P. K. FROLICH: Trans. Faraday Soc. 35, 1040 (1939).

⁵ Ind. Engng. Chem. 30, 822 (1938).

grad 7—22 beträgt. Das erscheint bemerkenswert, weil sich die beiden Substanzen bei der thermischen Polymerisation auffällig unterscheiden. Reines Styrol polymerisiert bei gleichen Temperaturen um mehr als zwei Größenordnungen rascher als reines Inden; die entstehenden Styrolpolymeren sind ungefähr im gleichen Verhältnis größer als die Indenpolymeren¹.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt in beiden Fällen dimerisierend.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch der Reaktionsmechanismus der katalytischen Dimerisierung noch keineswegs völlig geklärt ist. FARMER² weist auf die Unwahrscheinlichkeit hin, daß auch nur für verschiedene Monoolefine der gleiche Reaktionsmechanismus besteht. Für viele Diene muß angenommen werden, daß die Dimerisation in zwei Schritten (Addition — Cycloisomerisation)³ verläuft. Dagegen scheint das beim Cyclopentadien nicht der Fall zu sein⁴. Die Dimerisation der fünf isomeren Pentene⁵ durch Schwefelsäure geht über die Amylalkohole, die entweder direkt oder durch Hydrolyse der Alkylschwefelsäure gebildet werden. Dagegen entstehen bei der Phosphorsäurekatalyse der Äthylenpolymerisation⁶ die Polymeren durch Zerfall des intermediär gebildeten Äthylphosphats.

D. Stabilisatoren.

Die Möglichkeit, Polymerisationsprozesse durch Zusatz kleiner Mengen anderer Stoffe stark verzögern zu können, gibt einen weiteren Hinweis auf den Kettencharakter der Polymerisationsreaktion. Um einen Überblick über den Umfang dieser Erscheinung zu geben, sei zunächst das Tatsachenmaterial tabellarisch zusammengestellt. Eingehendere Untersuchungen liegen auch hier vor allem an Styrol vor; von diesen verdient besonders die zusammenfassende Arbeit von FOORD⁷ Erwähnung. FOORD kommt allerdings zu einer scharfen Unterscheidung zwischen Substanzen, die die Polymerisation hemmen (inhibitors), und solchen, die sie verzögern (retarders). Die ersteren sollen während einer gewissen Zeit die Polymerisation vollkommen verhindern (Induktionsperiode); danach verläuft sie mit ihrer normalen Geschwindigkeit. Die letzteren setzen, ohne vorangehende Induktionsperiode, die Polymerisationsgeschwindigkeit herab. Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen ist aber, wie später gezeigt werden wird, nur ein quantitativer. Die Stoffe, die nach FOORD die Polymerisation hemmen, sind in Wirklichkeit nur *stark wirksame Verzögerer*.

Tabelle 20. *Stabilisatoren.*

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Literatur
-----	--------------	------------------------------------	---	-----------

Organische Substanzen.

Alkohole.

Keine stabilisierende Wirkung auf Styrol¹⁰.

1	Äthylalkohol	Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
2	Allylalkohol	"	" " " " 21	14
3	Benzylalkohol	"	" " " " 21	14

¹ J. W. BREITENBACH: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 323 (1937).

² Trans. Faraday Soc. 35, 1034 (1939).

³ E. BERGMANN: Trans. Faraday Soc. 35, 1025 (1939).

⁴ A. WASSERMANN: Trans. Faraday Soc. 35, 1052 (1939).

⁵ J. F. NORRIS, J. M. JOUBERT: J. Amer. chem. Soc. 49, 873 (1927).

⁶ V. N. IPATIEFF, H. PINES: Ind. Engng. Chem. 27, 1364 (1935).

⁷ J. chem. Soc. [London] 1940, 48.

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Literatur
<i>Amine.</i>				
Wirken hemmend auf die Styrolpolymerisation, ohne darauffolgende Verzögerung. Aromatische Amine sind besonders wirksam; noch stärker, wenn der Benzolkern eine zweite aktive Gruppe trägt ¹⁰ . Verzögern die Chloroprenpolymerisation ⁸ .				
4	Äthylamin	Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	11
5	Benzylamin	"	" " " " " 21	11
6	Anilin	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
	"	"	" 90° " " "	2
	"	"	keine Wirkung	8
7	Methylanilin	Chloropren	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
8	Dimethylanilin	Styrol	" 60° " " "	10
9	p-Nitrosodimethylanilin	"	" 60° " " "	10
10	p-Phenylendiamin	"	" 60° " " "	10
11	Benzidin	"	" 60° " " "	10
	"	Chloropren	" " " " "	8
12	2,4-Diaminoazobenzol	Styrol	" 60° " " "	10
13	α-Naphthylamin	"	" 60° " " "	10
	"	Chloropren	" " " " "	8
14	β-Naphthylamin	"	" " " " "	8
	"	Styrol	" 60° " " "	10
15	Phenyl-α-Naphthylamin	"	" 60° " " "	10
16	Phenyl-β-Naphthylamin	"	" 60° " " "	10
	"	"	" 60° " " "	10
	Phenyl-β-Naphthylamin	Bromopren	" " " " "	7
17	1-Aminoanthrachinon	Styrol	" 60° " " "	10
18	Pyridin	"	" 60° " " "	10
	"	"	keine Wirkung	
	"	Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
19	Thiodiphenylamin	Bromopren	bei 80°, 5% Stabilisator	7
20	Diaminodianthryl	Styrol	Wärmepolymerisation	32

Chinone.

Hemmen im allgemeinen die Styrolpolymerisation sehr stark, ohne darauffolgende Verzögerung¹⁰. Stabilisieren Chloropren⁸.

21	p-Benzochinon	Styrol	bei 100° unter Sauerstoffausschluß	5
	"	"	bei 90 und 120° unter Sauerstoffausschluß, siehe Abb. 10	10
	"	"	zwischen 60 und 150° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	3
22	Toluchinon	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
	"	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	3
23	p-Dimethylchinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	3
24	Trimethylchinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	2
25	Tetramethylchinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	3
26	Thymoquinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	2
27	α-Naphthochinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 24	2

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Lite- ratur
28	Anthracinon	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß unwirksam	10
	"	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß unwirksam	2
29	Phenanthrenchinon	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 25	2
30	"	"	bei 120° unter Sauerstoffausschluß	10
31	Naphthanthrachinon	"	Wärmepolymerisation	32
31	Acenaphthenchinon	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß nur schwach wirksam	19
32	Chloranil	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
	"	"	Halogenverbindungen unter- scheiden sich im allgemeinen nicht von den Muttersubstanzen zwischen 70 und 110° unter Sauer- stoffausschluß, siehe Tabelle 25	3
	"	"	Benzoylperoxydkatalyse	4
	"	Methylacrylat	"	4
	"	Methylmeth- acrylat	"	4
	"	Vinylacetat	"	4

Kohlenwasserstoffe.

33	Isobuten	1-Buten + SO ₂	bei Raumtemperatur; bei tieferer Temperatur reagiert Isobuten selbst mit SO ₂ ; siehe Abb. 9. In gleicher Weise wirksam auf photochemische Polymerisation	20
34	2-Penten	"	durch gesättigte alkoholische Sil- bernitratlösung katalysiert; siehe Abb. 9	20
35	2-Methylbuten-1	"	durch gesättigte alkoholische Sil- bernitratlösung katalysiert; siehe Abb. 9	20
36	2-Methylbuten-2	"	durch gesättigte alkoholische Sil- bernitratlösung katalysiert; siehe Abb. 9	20
37	Butadien	Methylacrylat	photochemisch im gasf. Zustand	16
38	Benzol	Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 14	14
39	Anthrazen	Styrol	bei 110° in Gegenwart von Sauer- stoff	18
40	Phenylacetylen	"	zwischen 80 und 150°	21

*Mercaptane.*Verzögern die Chloroprenpolymerisation⁸.

41	Methylmercaptan	1-Buten + SO ₂	photochemisch	20
42	Athylmercaptan	Äthylen	bei 393°, weniger als 0,1% Stabili- sator; es wird nicht die Polyme- risation selbst beeinflusst, son- dern die Wirkung von Sauerstoff- spuren aufgehoben	28

Nitroverbindungen.

Eine Nitrogruppe in einer aromatischen Verbindung gibt starke Verzögerung der Styrolpolymerisation ohne Verhinderung; Wirksamkeit steigt mit der Zahl der Nitrogruppen¹⁰. Verzögern die Chloroprenpolymerisation⁸.

43	o-Nitrophenol	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	19
44	o-Nitro-p-Kresol	"	zwischen 60 und 120° C	21

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Lite- ratur
45	m-Dinitrobenzol	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
46	2,4-Dinitroanilin	"	" 60° " " "	10
47	2,4-Dinitrophenol	"	" 60° " " "	10
48	2,4-Dinitrotoluol	"	" 60° " " "	10
49	Dinitro-o-Kresol	"	" 60° " " "	10
50	2,4-Dinitrodiphenyl- amin	"	" 60° " " "	10
51	2,4-Dinitrophenyl- hydrazin	"	" 60° " " "	10
52	Dinitroanthrachinon	"	zwischen 60 und 120° C	31
53	1,3,8-Trinitrona- phthalin	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
54	Pikrinsäure	"	" 60° " " "	10
55	Naphthalinpikrat	"	" 60° " " "	10
56	Dipikrylamin	"	zwischen 60 und 120° C	31
57	Trinitrobenzol	Chloropren		8

Oxime.

Auf die Styrolpolymerisation einige schwach wirksam, einige überhaupt nicht¹⁰.

58	Acetaldoxim	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß verzögernd	10
59	Piperonaldoxim	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß verzögernd	10
60	Benzildioxim	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß verzögernd	10
61	Salicylaldoxim	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß hemmend	10
62	Acetophenonoxim	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß unwirksam	10

Phenole.

Verzögern im allgemeinen die Styrolpolymerisation mit schwacher vorübergehender
Verhinderung¹⁰. Verzögern die Chloroprenpolymerisation⁸.

63	Phenol	Butadien + SO ₂	bei 20° bei Gegenwart von Sauer- stoff, siehe Tabelle 22	26
		Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
		Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß unwirksam	10
64	Kresol	"	bei 60° unter Sauerstoffausschluß sehr schwacher Stabilisator	10
65	Resorcin	Butadien + SO ₂	siehe Tabelle 22	26
		Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
		Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß nur kurze Induktion, keine Ver- zögerung	10
66	Brenzcatechin	"	bei 90° unter Sauerstoffausschluß unwirksam, siehe Tabelle 26	2
		Butadien + SO ₂	siehe Tabelle 22	26
		Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 14	14
67	Hydrochinon	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß bei 90° " " " siehe Tabelle 26	10 2
		Chloropren	bei gewöhnlicher Temperatur, 0,1% Stabilisator	8
		Butadien + SO ₂	siehe Tabelle 22	26
		Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
		"	photochemisch, siehe Abb. 8	29
		Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß photochemisch, siehe Abb. 8	10 29

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Literatur
67	Hydrochinon	Styrol	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 26	2
		"	bei 100°, bei Gegenwart von Sauerstoff	6
		Isopren	bei 9000 Atm. Druck; 0,1 % Stabilisator senkt die Geschwindigkeit auf weniger als $\frac{1}{10}$	9
		Vinylbromid	photochemisch; mit nur 0,1 % Stabilisator im direkten Sonnenlicht nach einigen Monaten noch keine Polymerisation	11
68	Pyrogallol	Butadien + SO ₂	siehe Tabelle 22	26
		Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
		Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
69	Phlorogluzin	Chloropren	bei 62°, 0,2 % Stabilisator	7
		Butadien + SO ₂	siehe Tabelle 22	26

Verschiedene organische Substanzen.

70	Benzoessäure	Vinylacetat	photochemisch, siehe Tabelle 21	14
71	Methyloxalat	"	" " " " 21	14
72	Hydrazobenzol	Styrol	bei 60° unter Sauerstoffausschluß	10
73	Nitroso- β -Naphthol	"	" 60° "	10
74	Paraldehyd	"	verringert die Polymerisationsgeschwindigkeit und vergrößert das mittlere Molgewicht der Polymeren	21
75	Metol	"	zwischen 60 und 120°	31
76	Acetaldehyd-Anilin-Kondensat	"	beim Siedepunkt	33
77	Heptaldehyd-Anilin-Kondensat	"	" "	33
78	Celliton-echt-blaugrün B	Methylmethacrylat	bei 70°	34
79	Du Pont Anthraquinone green G base	"	" 70°	34
80	Oil yellow PHW	"	" 70°	34
81	Du Pont Oil red	"	" 70°	34

Ketone und Äther haben keine stabilisierende Wirkung.

Anorganische Substanzen.

Nichtmetalle.

Halogene verzögern die Chloroprenpolymerisation³.

82	Wasserstoff	Methylmethacrylat	photochemische Polymerisation in gasförmigem Zustand	17
83	Sauerstoff	Vinylacetat	photochemisch bei 100°	29
		"	photochemisch	27
		Vinylbromid	photochemisch	24
		Acrylsäure	photochemisch; besonders rasche Polymerisation erfolgt aber, wenn in die bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff belichtete Acrylsäure nachträglich unter fortwährender Belichtung Kohlendioxyd eingeleitet wird	25
		Acrylsäure-ester	photochemisch	25

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Nr.	Stabilisator	Substanz, die stabilisiert wird	Polymerisationsbedingungen und Bemerkungen	Lite- ratur
83	Sauerstoff	Methylacrylat	photochemisch im gasförmigen Zu- stand	16
		Methylmeth- acrylat	photochemisch im gasförmigen Zu- stand	17
		Acrolein	bei gewöhnlicher Temperatur; gro- ßer Überschuß von Sauerstoff; kleine Sauerstoffmengen be- schleunigen	19
		Butadien	Natriumkatalyse	1
84	Schwefel	Formaldehyd	bei -80°	23
		Acetaldehyd	Phosphorsäurekatalyse	12
		Vinylacetat	bei 100° ; 1% Stabilisator	22
		Bromopren		7
		Styrol	bei 90° unter Sauerstoffausschluß, siehe Tabelle 25	2
85	Selen	"	Wärmepolymerisation	4
86	Jod	"	"	2
		Methylmeth- acrylat	photochemische Polymerisation in gasförmigem Zustand	17
		Vinylbromid	photochemisch	15
		"	photochemisch, violette Jodfarbe verschwindet allmählich, und in entsprechendem Maße setzt Po- lymerisation ein	11
<i>Metalle und Legierungen.</i>				
87	Eisen	Vinylbromid	bei 60° nach einigen Wochen nicht verändert	11
88	Kupfer	"	bei 60° nach 20 Tagen keine Poly- merisation	11
89	Nickel	"	bei 60° nach 7 Tagen keine Poly- merisation	11
		Vinylacetat	bei 100° unter Luft weniger als 0,1% Polymeres	5
		Methylacrylat	bei 100° unter Luft weniger als 0,1% Polymeres	5
		Vinylbromid	bei 60° nach 14 Tagen keine Poly- merisation	6
90	Devarda Legierung	"	bei 60° nach einigen Wochen keine Polymerisation	6
91	Bronze	"	bei 60° nach einigen Wochen keine Polymerisation	6
<i>Verbindungen.</i>				
92	Schwefelwasserstoff	1-Buten + SO ₂	photochemisch, gibt dabei mit SO ₂ Schwefel	20
93	Chlorwasserstoff	Styrol	Zinn-4-chloridkatalyse	20
94	Salpetersäure	Vinylbromid	bei 60° nach 5 Tagen keine Poly- merisation	11
95	Natriumsulfid	2-Methyl- buten-2	CuS—CuSO ₄ Katalyse	13
96	Natriumsulfat	2-Methyl- buten-2	CuS—CuSO ₄ Katalyse	13

Literatur.

- ¹ A. ABEN, S. MEDWEDEV: *Trans. Faraday Soc.* 32, 286 (1936).
² J. W. BREITENBACH: Unveröffentlichte Versuche.
³ J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: *Z. physik. Chem., Abt. A* 190, 361
(1942).

- ⁴ J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 505 (1942).
- ⁵ J. W. BREITENBACH, R. RAFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1107 (1936).
- ⁶ J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER, K. HORNISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1438 (1938).
- ⁷ W. H. CAROTHERS, J. E. KIRBY, A. M. COLLINS: J. Amer. chem. Soc. 55, 789 (1933).
- ⁸ W. H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A. M. COLLINS, J. E. KIRBY: J. Amer. chem. Soc. 53, 4203 (1931).
- ⁹ J. B. CONANT, C. O. TONGBERG: J. Amer. chem. Soc. 52, 1659 (1930).
- ¹⁰ S. G. FOORD: J. chem. Soc. [London] 1940, 48.
- ¹¹ A. GUYER, H. SCHÜTZE: Helv. chim. Acta 17, 1544 (1934).
- ¹² W. H. HATCHER, M. G. KAY: Canad. J. Res., Sect. B 7, 337 (1932).
- ¹³ E. H. INGOLD, A. WASSERMANN: Trans. Faraday Soc. 35, 1022 (1939).
- ¹⁴ KIA-KHWE JEU, H. N. ALYEA: J. Amer. chem. Soc. 55, 575 (1933).
- ¹⁵ M. KUTSCHEROW: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1533 (1881).
- ¹⁶ H. W. MELVILLE: Proc. Roy. Soc. [London], Serie A 167, 99 (1938).
- ¹⁷ H. W. MELVILLE: Proc. Roy. Soc. [London], Serie A 168, 511 (1937).
- ¹⁸ N. A. MILAS: Proc. nat. Acad. Sci. USA 14, 844 (1929).
- ¹⁹ C. MOUREU, C. DUFRAISSE: Bull. Soc. chim. France (4) 31, 1158 (1922).
- ²⁰ R. D. SNOW, F. E. FREY: Ind. Engng. Chem. 30, 176 (1938).
- ²¹ H. M. STANLEY: Chem. and Ind. 58, 1080 (1939).
- ²² H. W. STARKWEATHER, G. B. TAYLOR: J. Amer. chem. Soc. 52, 4708 (1930).
- ²³ H. STAUDINGER: Die Hochmol organischer Verbindungen. Berlin: Springer-Verlag 1932.
- ²⁴ H. STAUDINGER, M. BRUNNER, W. FEISST: Helv. chim. Acta 18, 805 (1930).
- ²⁵ H. STAUDINGER, H. W. KOHLSCHÜTTER: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2091 (1931).
- ²⁶ H. STAUDINGER, E. RITZENTHALE: Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 455 (1935).
- ²⁷ H. STAUDINGER, A. SCHWALBACH: Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931).
- ²⁸ H. H. STORCH: J. Amer. chem. Soc. 57, 2598 (1935).
- ²⁹ H. S. TAYLOR, A. A. VERNON: J. Amer. chem. Soc. 53, 2527 (1931).
- ³⁰ G. WILLIAMS: J. chem. Soc. [London] 1938, 1046.
- ³¹ E. P. 504765, Standard Telephones and Cables Ltd., St. G. Foord.
- ³² Amer. P. 1627135, I. OSTROMISLENSKY, Naugatuck Chem. Comp.
- ³³ Amer. P. 2064571, O. H. SMITH, W. ENGLEWOOD, United States Rubber Co.
- ³⁴ Amer. P. 2084399, G. M. KUETTEL, E. I. du Pont de Nemours & Co.

Die quantitative Untersuchung der stabilisierenden Wirkung, besonders ein- und mehrwertige Phenole auf verschiedene polymerisierende Systeme, läßt zunächst einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen diesem Effekt und der Autoxydierbarkeit der Stabilisatoren als wahrscheinlich erscheinen.

KIA-KHWE JEU und ALYEA¹ untersuchen den verzögernden Einfluß verschiedener Substanzen auf die photochemische Polymerisation des Vinylacetates und finden, daß die gleiche Reihenfolge in der hemmenden Wirkung auf die Autoxydation des Natriumsulfits besteht. Sie machen für die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit einer stabilisierenden Substanz den Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(1-x)k_1k_2}{k_3+kC} = \frac{(1-x)K}{k_3+kC}$$

wo dx der in der Zeit dt reagierende Bruchteil, k_1 die Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes, $k_3/k_2 + kC$ die wahrscheinliche Zahl der Glieder der auf einen Primärakt folgenden Reaktionskette ist. C ist die Zahl der Mole Stabilisator auf ein Mol Vinylacetat, k also ein Maß für die Wirksamkeit des Stabilisators. Diese k -Werte sind in Tabelle 21 angegeben; sie haben natürlich nur Bedeutung als Verhältniszahl; der des Pyrogallols ist willkürlich gleich 3200 gesetzt. Aus den

¹ J. Amer. chem. Soc. 55, 575 (1933).

Tabelle 21. Verzögernde Wirkung einiger Substanzen auf die photochemische Polymerisation des Vinylacetates bei 75°C unter Sauerstoffausschluß in 0,536 molarer Äthylacetatlösung. $C = 1/10^1$.

Stabilisator	k	Umsatz nach 3 Stunden in %	
		berechnet	beobachtet
Ohne Stabilisator	—	40,5	40,3
Phenol	16	21	
Resorcin	29	15	
Hydrochinon	1000 ± 20	0,65	0,8
Brenzcatechin	1400 ± 70	0,5	
Pyrogallol	3200 ± 175	0,2	1,5
Pyridin	12	24	
Äthylamin	45	11	
Benzylamin	130 ± 5	4,5	
Äthylalkohol	1,2	38	
Benzylalkohol	26	16	
Allylalkohol	58	9	
Methyloxalat	1,2	38	
Benzol	2,3	35	
Benzoessäure	5,8	30	

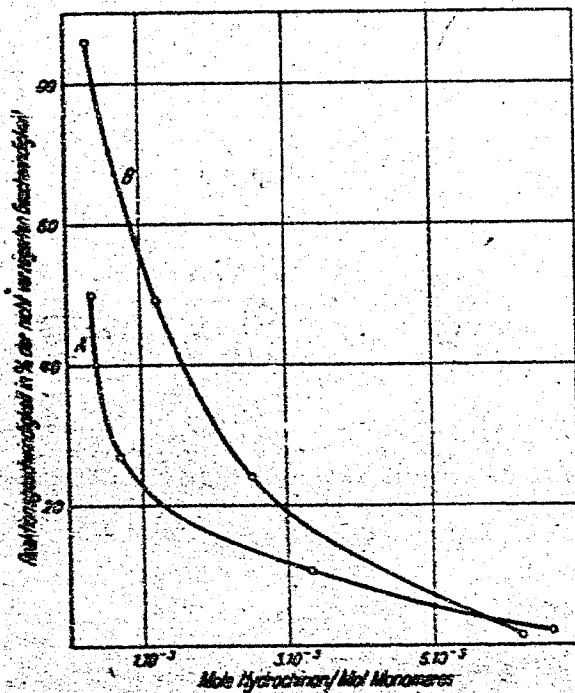


Abb. 8. Stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf die photochemische Polymerisation des Vinylacetats und des Styrols unter Ausschluß von Sauerstoff⁴.

A: Vinylacetat, 30proz. Lösung in Äthylacetat bei 70°.
B: Styrol, 40proz. Lösung in Äthylbenzol bei 100°.

ist, bildet die prozentuelle Ausbeute an Monobutadien-sulfon ein direktes Maß für die Wirksamkeit des Stabilisators.

Eine ähnliche Reaktion, die Heteropolymerisation von Buten-1 und Schwefeldioxyd, wird aber nach SNOW und FAY⁵ durch ganz andersartige Stoffe, näm-

k-Werten wurde der Umsatz nach 3 Stunden Reaktionsdauer für $C = 1/10$ berechnet.

Aus den Messungen von TAYLOR und VERNON² ergibt sich, daß die Wirkung des Hydrochinons auf die photochemische Polymerisation des Styrols der beim Vinylacetat beobachteten sehr ähnlich ist (Abb. 8).

Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Phenole auf eine ganz andersartige Polymerisation, nämlich auf die Heteropolymerisation zwischen Butadien und Schwefeldioxyd, stimmt nach Messungen von STAUDINGER und RITZENTHALER³ mit der in Tabelle 21 völlig überein. Es werden äquimolaren Mischungen von Butadien und Schwefeldioxyd die verschiedenen Phenole zugesetzt. Dadurch wird die Polymerisation zu hochmolekularen Heteropolymerisaten zurückgedrängt. An ihre Stelle tritt die Bildung eines monomeren Sulfons. Da die Umsetzung in jedem Fall vollständig

¹ KIA-KHWE JEU, H. N. ALYEA: l. c. S. 582.

² J. Amer. chem. Soc. 58, 2527 (1931).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 455 (1935).

⁴ H. S. TAYLOR, A. A. VERNON: l. c. S. 2533.

⁵ Ind. Engng. Chem. 30, 176 (1939).

Tabelle 22. Wirksamkeit verschiedener Phenole auf das System Butadien und Schwefeldioxyd, gemessen an der Ausbeute an Monobutadien-sulfon in %¹.

Menge des Katalysators Gewichte-Prozent	Phenol	Resorcin	Phloroglucin	Hydrochinon	Brenz-catechin	Pyrogallol
0,001	0	0	0	12	13	39
0,01	0	0	0	33	39	100
0,1	0	0	0	85	89	100
1,0	11	7,3	41,5	100	100	100

lich die Olefine Isobuten, 2-Penten, 2-Methylbuten-1 und 2-Methylbuten-2 verzögert (Abb. 9).

Einige Klarheit wurde durch die Feststellung geschaffen, daß Hydrochinon die Polymerisation des Styrols wohl bei Gegenwart von Sauerstoff hemmt, in Abwesenheit von Sauerstoff aber wirkungslos ist². Die oft beobachtete Parallelität zwischen Autoxydierbarkeit und Polymerisationsverhinderung ist bei der Häufigkeit der Sauerstoffkatalyse der Polymerisationsvorgänge verständlich. Eine interessante Ergänzung bildet die Beobachtung, daß Anthracen bei der Hemmung der durch Sauerstoff katalysierten Styrolpolymerisation bei 110° zu Anthrachinon oxydiert wird, während Sauerstoff Anthracen allein unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht angreift⁴.

Durch das eigentümliche Verhalten des Hydrochinons wurde das Augenmerk auf sein Oxydationsprodukt, das Benzochinon, gelenkt. Tatsächlich ist dieses, auch unter Sauerstoffausschluß, ein sehr wirksamer Stabilisator. Nach FOORD kommt diese Eigenschaft auch anderen Chinonen zu und noch einer großen Anzahl von Verbindungen, die keinerlei Tendenz zur Autoxydation zeigen. Benzochinon ist nach FOORD, wie schon erwähnt, der typische Vertreter der polymerisationshemmenden Substanzen.

Die scharfe Unterscheidung zwischen hemmenden und verzögernden Substanzen ist allerdings durch die von FOORD gewählte Meßmethode (Verfol-

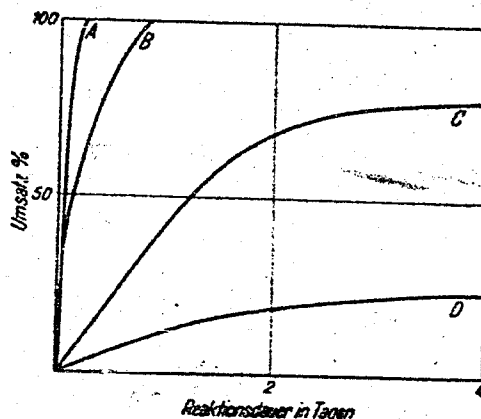


Abb. 9. Verzögernde Wirkung des Zusatzes von 10% verschiedener Olefine auf die Heteropolymerisation von Buten-1 und Schwefeldioxyd². A: 10% Penten-2; B: 10% 2-Methylbuten-2; C: 10% 2-Methylbuten-1; D: 10% Isobuten.

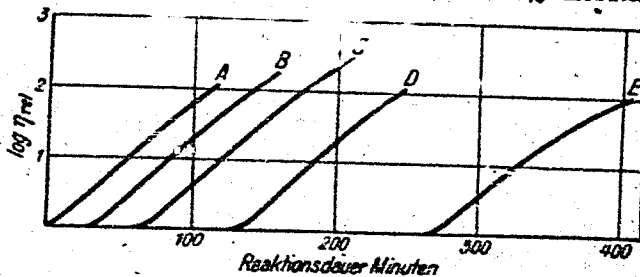


Abb. 10. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Benzochinon unter Sauerstoffausschluß bei 120° C, gemessen an der Viscositätsänderung⁴. % Benzochinon: A 0; B 0,02; C 0,05; D 0,10; E 0,20.

Tabelle 23. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Benzochinon unter Sauerstoffausschluß bei 100°. 0,001 Mole Chinon im Liter⁶.

Reaktionsdauer Minuten	Umsatz %	Log η _{rel}
15	0,015	0,001
30	0,045	0,003
120	1,9	0,42

¹ H. STAUDINGER, B. RITZENTHALER: l. c. S. 463.

² J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER, K. HOREISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1438 (1938). ³ R. D. SNOW, F. E. FREY: l. c. S. 181.

⁴ N. A. MILAS: Proc. nat. Acad. Sci. USA 14, 844 (1929). ⁵ S. G. FOORD: l. c. S. 53.

⁶ J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER, K. HOREISCHY: l. c. S. 1439.

gung der Polymerisation an der Viscositätsänderung) bedingt¹. Die bei Anwesenheit des Benzochinons entstehenden Polymeren sind nämlich sehr niedrig molekular, und die durch sie verursachte Viscositätsänderung liegt offenbar unterhalb der Empfindlichkeit der FORDSchen Messungen (Tabelle 23).

Als bedeutungsvoll erwies sich die Beobachtung, daß Chinon bei der Stabilisierung, wenigstens zum Teil, in Hydrochinon umgewandelt wird². Sie ließ es als möglich erscheinen, daß für den Primärakt nicht nur die Aktivierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, sondern auch einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in Betracht zu ziehen ist. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß bei den methylysubstituierten p-Benzochinonen ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Ausmaß des Einflusses auf den Polymerisationsvorgang und ihrem Oxydationspotential besteht³.

Tabelle 24. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart methylierter p-Benzochinone bei 90°. $5 \cdot 10^{-4}$ Mole Chinon pro Mol/Styrol, Reaktionsdauer 7,5 Stunden⁴.

Chinon	Potential in Eisessig nach O. DIMROTH mV	Polymerisationsumsatz %	Grundviscosität der Polymeren	Chinonumsatz %
Benzochinon	0	0,27	$0,71 \cdot 10^{-2}$	73
Methylchinon	—55	0,52	$0,97 \cdot 10^{-2}$	64
p-Dimethylchinon	—113	1,12	$1,40 \cdot 10^{-2}$	57
Trimethylchinon	—174	1,50	$2,78 \cdot 10^{-2}$	29
Tetramethylchinon	—239	5,4	$12,7 \cdot 10^{-2}$	—
Ohne Zusatz	—	7,5	$20,1 \cdot 10^{-2}$	—

Unter der Annahme, daß die Stabilisierung in einer Reaktion zwischen der wachsenden Kette und dem Chinon besteht, ergibt sich daraus unter gewissen Vernachlässigungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion und dem Potential der Chinone. Diese Beziehung entspricht völlig der, die von O. DIMROTH⁵ für eine Reihe von Dehydrierungsreaktionen durch Chinone experimentell gefunden und theoretisch abgeleitet wurde. Damiterscheint das Vorhandensein einer aktivierten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in der wachsenden Kette als sehr wahrscheinlich. Die Auffassung der Polymerisationsverzögerer als Wasserstoffakzeptoren ist, wie die folgende Tabelle zeigt, zumindest eine sehr brauchbare Arbeitshypothese.

Tabelle 25. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart verschiedener Wasserstoffakzeptoren bei 90°. $5 \cdot 10^{-2}$ Mole Acceptor pro Mol/Styrol. Reaktionsdauer 7,5 Stunden⁶.

Wasserstoffacceptor	Styrolumsatz %	Grundviscosität des Polymeren	Wasserstoffacceptor	Styrolumsatz %	Grundviscosität des Polymeren
Ohne Zusatz	7,5	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Phenanthrenchinon ..	0,1	—
Chloranil	0,1	—	Nitrobenzol	6,4	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Thymochinon	1,1	$0,15 \cdot 10^{-1}$	Schwefel	3,1	$0,4 \cdot 10^{-1}$
α -Naphthochinon	1,2	$0,25 \cdot 10^{-1}$			

Bemerkenswert ist hier der Fall des Thymochinons, dessen Potential sehr nahe gleich dem des Dimethylchinons ist und das auch quantitativ die gleiche Wirksamkeit hat. Weiter sieht man, daß Naphtho- und Phenanthrenchinon nicht zur dynamisch-homologen Reihe der Benzochinone gehören, sondern eine geringere Reaktionsträgheit besitzen.

¹ J. W. BREITENBACH, K. HOREISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1386 (1941).

² W. KEEN, K. FEUERSTEIN: J. prakt. Chem., N. F. 158, 186 (1941). — J. W. BREITENBACH, K. HOREISCHY: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1386 (1941).

³ J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: Z. physik. Chem., Abt. A 190, 361 (1942).

⁴ J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: l. c. S. 367.

⁵ Angew. Chem. 46, 571 (1933); 51, 404 (1938).

⁶ J. W. BREITENBACH: Unveröffentlichte Versuche.

Das polymerisierende Styrol wirkt als Wasserstoffdonator; dem Monomeren kommt aber entsprechend seinem ungesättigten Charakter die Eigenschaft eines Wasserstoffacceptors zu. Diese Auffassung des Styrols als System mit zwei entgegengesetzten, irreversiblen Funktionen scheint uns für das Verständnis des Polymerisationsvorganges wichtig zu sein. In diesem Zusammenhang erscheint auch die Polymerisationsbeeinflussung durch Polyphenole in einem neuen Licht. Es wurden Phenol, Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin und Pyrogallol untersucht¹. Von diesen sind Phenol und Resorcin, die nicht zu einem Chinon dehydriert werden können, unwirksam. Hydrochinon hat in Übereinstimmung mit früheren Versuchen eine sehr geringe Wirksamkeit, dagegen sind Brenzcatechin und Pyrogallol, entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit der o-Chinone, etwas wirksamere Polymerisationsverzögerer.

Tabelle 26. Polymerisation des Styrols bei Gegenwart der Dioxycbenzole und des Pyrogallols bei 90° unter Sauerstoffausschluß. Reaktionsdauer 7,5 Stunden¹.

Verzögerer	Konzentration des Verzögerers Mole/Mol Styrol	Styrolumsatz %	Grundviscosität der Polymeren
Ohne Zusatz	—	7,5	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Resorcin	$5 \cdot 10^{-4}$	7,5	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	$20 \cdot 10^{-4}$	7,5	$2,1 \cdot 10^{-1}$
Hydrochinon	$5 \cdot 10^{-4}$	6,6	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Brenzcatechin	$5 \cdot 10^{-4}$	5,9	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	$20 \cdot 10^{-4}$	4,3	$1,0 \cdot 10^{-1}$
	$80 \cdot 10^{-4}$	2,3	$0,5 \cdot 10^{-1}$
Pyrogallol	etwa $100 \cdot 10^{-4}$	0,2	—

Die beiden letzteren sind infolge ihres unsymmetrischen Baues auch bedeutend leichter löslich als Hydrochinon und können daher über ein größeres Konzentrationsbereich gemessen werden.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß auch bei Polymerisation unter Sauerstoffausschluß bei Polymerisationsverzögerung durch ein Reduktionsmittel dessen dehydrierte Form der eigentliche Polymerisationsverzögerer ist.

Von den Stoffen, die wir als Polymerisationsbeschleuniger kennengelernt haben, sind besonders die organischen Peroxyde typische Wasserstoffacceptoren, und unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Tatsache, daß bei ihrer Gegenwart kürzerkettige Polymere entstehen als bei der thermischen Polymerisation, als eine Abbruchwirkung der Peroxyde verständlich.

Es wurde festgestellt, daß die Abbruchwirkung der Chinone auch bei der durch Benzoylperoxyd angeregten Polymerisation besteht². Damit ergibt sich nun die Möglichkeit, die beschleunigende und abbrechende Funktion der Peroxyde zu trennen. Die wenigen Versuche, die bisher ausgeführt werden konnten, hatten das bemerkenswerte Ergebnis, daß Benzoylperoxyd keineswegs nur eine stöchiometrisch begrenzte Menge Chloranil umsetzt; der Chloranilumsatz ist im Gegenteil offenbar nur durch die vorhandene Styrolmenge begrenzt³. Das würde bedeuten, daß die beschleunigende Wirkung des Peroxyds eine echte Katalyse ist und daß der Peroxydverbrauch bei der Polymerisation³ auf seine abbrechende Wirkung zurückzuführen ist.

Es ist noch zu früh, um aus diesen Tatsachen Schlüsse von allgemeinerer Bedeutung zu ziehen. Es ist aber klar, daß der ganze Fragenkomplex der negativen Katalyse von hier aus experimentell weitgehend gefördert werden kann.

¹ J. W. BREITENBACH: Unveröffentlichte Versuche.

² J. W. BREITENBACH, H. L. BREITENBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 505 (1942).

³ J. W. BREITENBACH, V. TAGLIEBER: Unveröffentlichte Versuche. Bei der Abbruchreaktion wird das Chinon zum Teil zum Hydrochinon reduziert, zum andern Teil, als Hydrochinonderivat, in das Polymere eingebaut. Bei Benzoylperoxyd-anregung scheint das gesamte Chinon vom Polymeren chemisch gebunden zu werden.