

Über die Polymerisationsfähigkeit der chloresubstituierten Äthylene.

Von

J. W. Breitenbach, A. Schindler und Ch. Pflug.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids, die wir in einem größeren Umfang durchgeführt haben¹, ließ es uns wünschenswert erscheinen, uns auch über die Polymerisationsfähigkeit der mehrfach chloresubstituierten Äthylene einen Überblick zu verschaffen².

Zur Polymerisation verwendet wurden Substanzen, die aus den reinsten erhältlichen Handelsprodukten durch fraktionierte Destillation gewonnen wurden. Cis- und trans-Dichloräthylen wurden durch sorgfältige Fraktionierung in einer Jantzen-Kolonne getrennt. Die physikalischen Daten der verwendeten Stoffe sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Physikalische Daten der verwendeten Chloräthylene.

	KP ₇₆₀	d_{20}	n_{α}^{20}	n_D^{20}
1,1-Dichloräthylen	31,8	1,2396	1,4217	1,4246
1,2-trans-Dichloräthylen	47,6	1,2544	1,4426	1,4457
1,2-cis-Dichloräthylen	60,2	1,2820	1,4453	1,4484
Trichloräthylen	86,8	1,4644	1,4738	1,4773
Tetrachloräthylen	121,4	1,6220	1,5014	1,5052

Die gereinigten Substanzen wurden im Dunkeln aufbewahrt und vor ihrer Verwendung zweimal unter sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwerfung eines kleinen Vor- und Nachlaufs destilliert.

¹ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 80, 429 (1949).

² Zur Polymerisation des 1,1-Dichloräthylens vgl. H. Staudinger und W. Feisst, Helv. chim. Acta 13, 832 (1930), sowie Wiley, U. S. P. 2160903 (1939) und folgende.

Die Polymerisation wurde unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Verunreinigungen, besonders von Sauerstoff- und Wasserspuren, vorgenommen (Einschmelzung im Hochvakuum).

1. Thermische und peroxyd-angeregte Polymerisation.

Es wurden Polymerisationsversuche an den reinen Substanzen und mit Zusatz von Benzoylperoxyd, am trans-Dichloräthylen auch mit Zusatz von o-Brombenzoylperoxyd und mit photochemischer Anregung durchgeführt. Die Ergebnisse der vergleichenden Versuche sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. Polymerisation der chloresubstituierten Äthylene.

Monomeres	Polymerisationsdauer in Stunden	Ohne Peroxyd		Mit Benzoylperoxyd			
		bei 90°	bei 150°	bei 50°		bei 90°	
		% Um- satz	% Um- satz	Mole Per- oxyd/Mol Monomeres · 10 ³	% Um- satz	Mole Per- oxyd/Mol Monomeres · 10 ³	% Um- satz
Vinylchlorid	14	0	—	0,5	39,5	—	—
	14	0	—	0,98	68,5	—	—
1,1-Dichloräthylen	14	< 0,05	—	1,04	27,5	—	—
1,2-trans-Dichlor- äthylen	15	0	0 ³	0,39	0	10,4	46,5
1,2-cis-Dichlor- äthylen	14	0	0	0,51	0	10,2	43,7
Trichloräthylen . . .	14	0	—	0,49	0	10,0	33,5
Tetrachloräthylen.	14	—	0	0,52	0	9,97	0 ³

Bei Abwesenheit von Peroxyden treten keine merklichen Unterschiede bezüglich des Polymerisationsverhaltens auf. Keine von den untersuchten Substanzen kann in merklichem Ausmaß thermisch zur Polymerisation angeregt werden. Vinylchlorid und in noch viel stärkerem Ausmaß 1,1-Dichloräthylen (Vinylidenchlorid) sind gegen Sauerstoff empfindlich. Schon bei Gegenwart von Sauerstoffspuren werden beim Erwärmen geringe Mengen des Polymeren als eine weiße Trübung gebildet. Besonders bei 1,1-Dichloräthylen ist es schwierig, ein thermisch völlig stabiles Monomeres zu erhalten. Die Behandlung des Monomeren mit Aluminiumoxyd zur Peroxydentfernung bewährte sich hier am besten.

Bei Anregung mit Benzoylperoxyd lassen sich zunächst drei Gruppen unterscheiden. Vinylchlorid und Vinylidenchlorid geben mit viel größerer Geschwindigkeit als die anderen Substanzen hochpolymere, im Monomeren

³ Beim Abdestillieren des Monomeren wurden zwar keine wägbaren Mengen Polymeres erhalten, es trat aber der für die Dimeren charakteristische Geruch auf. Es ist also spurenweise Polymerisation eingetreten.

unlösliche Produkte. Für die Polyvinylidenchloride ist es uns überhaupt nicht gelungen, ein brauchbares Lösungsmittel zu finden, weswegen wir auch vorderhand von einer weiteren kinetischen Untersuchung der Vinylidenchloridpolymerisation abgesehen haben.

Die Polymerisation der 1,2-Dichloräthylene und des Trichloräthylens gibt bei höheren Temperaturen flüssige, mit dem Monomeren mischbare Produkte. Die flüssigen Polymerisate der 1,2-Dichloräthylene und des Trichloräthylens ließen sich im Wasserstrahlvakuum bei 100° vom Monomeren befreien und bei 1 Torr praktisch zur Gänze destillieren. Die Molgewichte (kryoskopisch in Benzol), Chlorgehalte und Brechungsindizes der destillierten Produkte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Molgewicht, Chlorgehalte und Brechungsindizes der destillierten Polymeren.

Monomeres	Molgewichte		Chlorgehalte		Brechungs- index n_D^{20}
	gefunden	theoretisch	gefunden ⁴	theoretisch	
1,2-trans-Dichloräthylen ..	220	193,9	71,0	73,14	1,5284
1,2-cis-Dichloräthylen	193	193,9	71,4	73,14	1,5181
Trichloräthylen	257	262,8	78,6	80,95	1,5454

Wie das Molgewicht zeigt, handelt es sich um dimere Produkte. Der Chlorfehlbetrag zeigt, daß in den Destillaten auch noch die Zersetzungsprodukte des Benzoylperoxyds enthalten sind. Wenn man die mit großer Wahrscheinlichkeit zutreffende Annahme macht, daß bei 90° nach 14 Stunden das Peroxyd völlig zersetzt ist, so ergibt sich, daß durch eine Peroxydmolekel etwa 22 Molekel dimeres 1,2-Dichloräthylen und etwa 17 Molekel dimeres Trichloräthylen gebildet werden. Um den Mechanismus dieses Dimerisierungsvorganges aufzuklären, wäre eine genaue Untersuchung der Peroxydzersetzungsprodukte notwendig. Es könnte eine entsprechende Anzahl der dimeren Molekel ein Peroxybruchstück chemisch gebunden enthalten und man müßte dann zur Erklärung des hohen Dimerisationsumsatzes eine entsprechend häufig stattfindende Übertragungsreaktion auf der Stufe des Dimeren vor dem Kettenabbruch annehmen. Die andere Möglichkeit ist, daß die Polymerisationsanregung durch das Peroxyd eine katalytische ist, wobei natürlich keine Dimeren mit chemisch gebundenen Peroxybruchstücken entstehen würden.

⁴ Alle in dieser Arbeit angegebenen Chloranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts von Herrn H. Wagner ausgeführt. Die Substanzen wurden im modifizierten Spiralrohr nach Pregl verbrannt und das Chlor in neutralem Wasserstoffperoxyd absorbiert. Die entstandene Salzsäure wurde entweder mit n/100 Kalilauge und Mischindikator (Methylrot + Methylenblau) oder bei höheren Prozentgehalten an Chlor (über 4%) mit n/100 Silbernitratlösung und Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator titriert.

2. Polymerisation des 1,2-trans-Dichloräthylens.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen könnte man schließen, daß die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Produkte an das Vorhandensein eines unsubstituierten Kohlenstoffatoms gebunden ist. Bemerkenswerterweise gelingt es aber unter geeigneten Versuchsbedingungen, auch aus trans-Dichloräthylen feste, unlösliche Polymerisate zu erhalten.

Die ersten Beobachtungen über die photochemische Bildung weißer, unlöslicher Polymerisate aus trans-Dichloräthylen machten *L. Ebert* und *R. Büll*⁵ bei der Untersuchung der Gleichgewichtslage und Umlagerungsgeschwindigkeit der beiden Isomeren. Eine eingehende Untersuchung dieser photochemischen Polymerisation wurde dann von *L. Ebert* und *Ch. Eichinger*⁶ durchgeführt mit dem Ergebnis, daß die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Produkte nur dem trans-Isomeren zukommt. Das cis-Isomere gibt auch bei 40stündiger Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe in einem Quarzgefäß nur eine bräunliche Verfärbung und Entwicklung von Chlorwasserstoff, aber keine Abscheidung von Polymeren. Nach noch längerer Bestrahlung (60 Stunden) war eine geringfügige Umlagerung in das trans-Isomere eingetreten und nach 90 und 130 Stunden Belichtung waren daher auch einige Flöckchen Polymeres ausgeschieden.

Von *Ebert* und *Eichinger* wurde ebenfalls schon festgestellt, daß die photochemische Polymerisation des trans-Dichloräthylens in Glasgefäßen durch Sauerstoff stark beeinflusst wird. Mit steigender Sauerstoffkonzentration nimmt zwar die Induktionsperiode (Zeit bis zum Auftreten der ersten Trübung) zu, es wird aber auch die dann auftretende Polymerisationsgeschwindigkeit stark erhöht. Das weist darauf hin, daß aus dem an sich verzögernd wirkenden Sauerstoff peroxydische Verbindungen gebildet werden, die dann die photochemische Polymerisation beschleunigen.

Wir haben zunächst gefunden, daß auch durch Zusatz von Benzoylperoxyd eine starke Beschleunigung der photochemischen Polymerisation zu erreichen ist, und weiters, daß Benzoylperoxyd auch bei Lichtausschluß die Bildung der unlöslichen Polymerisate hervorruft. Einige Versuche bei 100° zeigten uns, daß diese Polymerisation an die Einhaltung niedriger Versuchstemperaturen gebunden ist. Bestrahlt man nämlich trans-Dichloräthylen in Quarzgefäßen mit der Quecksilberlampe bei 100°, so tritt auch nach 17 Stunden keine Niederschlagsbildung, sondern nur eine schwache Gelbfärbung ein. Die gleiche Probe, auf Zimmertemperatur abgekühlt, gibt nach 2stündiger Bestrahlung deutlich Flocken von Polymerem.

⁵ *R. Büll*, Dissertation, Würzburg 1931.

⁶ *Ch. Pflug* geb. *Eichinger*, Diplomarbeit, Wien 1942, und Dissertation, Wien 1944.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte eine Probe, die unter Benzoylperoxydzusatz in einem Glasgefäß bestrahlt wurde: bei 100° bleibt die Probe nach 21stündiger Bestrahlung klar; bei Zimmertemperatur ist nach 2stündiger Belichtung deutlich Trübung eingetreten.

Um diesen Temperatureinfluß etwas feiner abzustufen, wurden Versuche ohne Bestrahlung bei Sauerstoffausschluß mit Zusatz von o-Brombenzoylperoxyd, das ein besonders wirksamer Polymerisationsbeschleuniger ist, ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. Polymerisation des trans-Dichloräthylens bei verschiedenen Temperaturen.

Polymerisationsanregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen o-Brombenzoylperoxyd auf 1 Mol Dichloräthylen. Polymerisationsdauer 100 Stunden.

Polymerisations- temperatur °C	Polymerisationsumsatz in Prozenten	
	unlösliches Polymeres	flüssiges Polymeres
20	0,2	0,4
40	2,7	8
60	0,3	10
80	0,09	6

Die Zahlen der Tabelle 4 machen keinen Anspruch auf große Genauigkeit, da die quantitative Trennung von Monomerem, flüssigem und festem Polymeren schwierig ist. Auf die absoluten Polymerisationsgeschwindigkeiten kann man aus diesen Zahlen keine Schlüsse ziehen, da bei den höheren Temperaturen (60° und 80°) das Peroxyd vor Ablauf der Reaktionszeit mit großer Wahrscheinlichkeit zur Gänze zersetzt ist. Man sieht aber deutlich, daß mit steigender Temperatur das Ver-

hältnis zwischen dem gebildeten flüssigen und festen Polymeren sich immer mehr zugunsten des flüssigen verschiebt, und daß bei 80° nur mehr eine sehr geringe Menge des festen Polymeren entsteht.

Das merkwürdige Verhalten des trans-Dichloräthylens wird also dadurch erklärt, daß durch photochemische und durch Peroxydanregung sowohl die Bildung des festen als auch des flüssigen Polymeren, das wahrscheinlich als Dimeres anzusprechen ist, hervorgerufen wird, und zwar gewinnt die Dimerisation mit steigender Temperatur die Vorhand. Letzten Endes handelt es sich offenbar um einen entsprechenden Unterschied in der Aktivierungsenergie der beiden Prozesse.

Die Frage, ob das cis-Isomere überhaupt nicht die Fähigkeit hat, ein unlösliches Polymerisat zu bilden, oder ob bei noch tieferen Temperaturen auch hier die Bildung eines solchen eintritt, ist noch offen.

Das Verhalten des trans-Dichloräthylens ist unseres Erachtens dadurch von Bedeutung, daß es zeigt, wie vorsichtig man bei der Diskussion von Zusammenhängen zwischen Konstitution und Polymerisationsfähigkeit sein muß.

3. Mischpolymerisation der Chloräthylene mit Styrol.

Zur weiteren Charakterisierung der Polymerisationsfähigkeit jener Chloräthylene, die für sich keine Hochpolymeren bilden (einschließlich des trans-Dichloräthylens), haben wir ihre Mischpolymerisation mit Styrol unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zum Vergleich wurden auch einige Mischpolymerisationen zwischen Vinylchlorid und Vinylidenchlorid einerseits und Styrol andererseits ausgeführt⁷. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Wenn wir vom Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, die auch hier eine gewisse Sonderstellung einnehmen, absehen, so ist das auffallendste Merkmal dieser Mischpolymerisation die große Herabsetzung der Kettenlänge der Polymerisate gegenüber der Polymerisation des reinen Styrols. Sie beträgt bei 90° und einem Molverhältnis der Monomeren von 1:1 weniger als ein Zehntel der Kettenlänge der Polystyrole, die aus Styrol bei einem gleichen Molzusatz an Toluol entstehen. In äquimolarem Gemisch mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Toluol gibt Styrol bei 90° ein Polymerisat, das nur eine um etwa 15% kleinere mittlere Kettenlänge hat als das Polymere des unverdünnten Styrols.

Die Unterschiede bei den einzelnen Chloräthylenen fallen dagegen weniger ins Gewicht, die mittleren Polymerisationsgrade liegen sämtliche in der Gegend von 200.

Bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols lassen sich trans-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen vom cis-Dichloräthylen und Trichloräthylen unterscheiden, die eine viel stärkere Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit bewirken. Aber auch trans-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen setzen beim Molverhältnis 1:1 die Geschwindigkeit stärker herab als etwa ein indifferentes Lösungsmittel, wie Toluol, beim gleichen Molverhältnis.

Das Bild ändert sich aber, wenn man zu kleineren Chloräthylenzusätzen übergeht. Dann ist nämlich die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols bei Anwesenheit von Tetrachloräthylen, trans-Dichloräthylen und auch cis-Dichloräthylen sogar größer als in reinem Styrol, das heißt sie muß in diesem Gebiet ein Maximum durchlaufen. Reines Styrol polymerisiert bei 90° mit einer Geschwindigkeit von 1% Umsatz pro Stunde; im äquimolaren Gemisch mit Toluol ist die Geschwindigkeit 0,6% pro Stunde.

Wenn man zur Deutung der bisher besprochenen Ergebnisse auch die Einführung einer Übertragungsreaktion und in geringerem Umfang

⁷ Folgende Arbeiten über die Mischpolymerisation der Chloräthylene mit Styrol liegen schon vor: *F. M. Lewis, F. R. Mayo* und *W. F. Hulse*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1701 (1945). — *T. Alfrey* und *S. Greenberg*, J. polymer. Sci. **3**, 157 (1948). — *F. M. Lewis* und *F. R. Mayo*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1533 (1948). — *K. W. Doak*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1525 (1948).

Tabelle 5. Mischpolymerisation von Chloräthylenen mit Styrol.

Chloräthylen	Molverhältnis Styrol/Chlor- äthylen im Monomeren- gemisch <i>m</i>	Molenbruch des Peroxids <i>x_P</i> · 10 ³	Polymeri- sationsdauer in Stunden	Polymeri- sationsum- satz in % des Monomeren- gemisches	Chlorgehalt des Poly- merisats in %	Molverhältnis Styrol/Chlor- äthylen im Polymeren <i>p</i>	Styrol- umsatz in %	Grundvis- kosität ⁸ des Polymerisats in Toluol- lösung [<i>η</i>]	Mittlerer ⁹ Polymeri- sationsgrad <i>P</i>
Polymerisation bei 50° ohne Peroxydeinsatz.									
Vinylchlorid	0,599	—	144	1,04	2,83	33,2	3,75	0,26	4570
1,2-trans-Dichloräthylen ..	1,045	—	98	3,89	1,46	45,7	6,84	0,0369	675
1,2-cis-Dichloräthylen	1,050	—	98	0,59	1,12	59,8	1,09	0,0229	340
Trichloräthylen	1,030	—	98	0,27	5,28	18,1	0,56	0,0190	260
Tetrachloräthylen	1,013	—	98	2,49	0,81	166,5	6,25	0,0297	490
Polymerisation bei 50° mit Benzoylperoxyd.									
Vinylchlorid	0,614	0,532	4	0,68	3,20	38,4	2,38	0,078	2000
1,1-Dichloräthylen	0,710	1,29	14	3,72	22,86	2,2	5,91	—	—
1,2-trans-Dichloräthylen ..	0,0106	1,01	14	—	66,57	0,098	—	—	—
	0,950	0,548	15	3,19	1,57	42,4	6,18	0,0294	490
Trichloräthylen	1,000	0,515	15	3,21	1,50	44,5	6,07	0,0308	520
	0,985	0,506	14	2,03	5,42	17,6	4,33	0,0285	480
Tetrachloräthylen	0,983	0,487	14	2,18	5,51	17,3	4,64	0,0288	480
	0,996	0,711	14	2,50	0,67	201,7	6,44	0,0320	540
Polymerisation bei 90° ohne peroxydeinsatz.									
1,2-trans-Dichloräthylen ..	0,208	—	20	0,084	—	—	—	0,00697	60
1,2-cis-Dichloräthylen	0,950	—	15	2,80	2,17	30,5	5,30	0,0152	190
	1,000	—	15	2,78	2,20	30,0	5,20	0,0156	195
	2,105	—	9	7,57	1,27	52,7	10,73	0,0246	380
	1,052	—	14	0,71	1,32	50,7	1,31	0,0205	290
	2,135	—	9	7,61	0,46	147,1	10,86	0,0535	538
Trichloräthylen	0,212	—	20	0,087	—	—	—	0,00705	60
	1,030	—	14	1,17	3,86	13,7	2,37	0,0138	165
	2,065	—	9	3,98	3,86	25,2	6,11	0,0241	360
Tetrachloräthylen	0,185	—	20	0,213	3,71	35,2	1,97	0,00715	60
	0,996	—	14	2,28	1,05	128,2	5,85	0,0175	230
	0,992	—	14	2,28	1,10	122,2	5,86	0,0176	230
	5,24	—	7	8,26	0,41	330,6	10,72	0,0442	870

⁸ Konzentrationseinheit: Gramm/Liter.⁹ Aus der Grundviskosität berechnet nach der Beziehung: $\log P = 4,91 + 1,46 \log [\eta]$.

einer Abbruchsreaktion durch die Chloräthylene wird annehmen müssen, so kann man die Versuche bei geringerem Chloräthylenzusatz auf dieser Basis nur dann verstehen, wenn man eine entsprechende Abhängigkeit der Größe der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen vom Konzentrationsverhältnis Chloräthylen zu Styrol annimmt.

Wenden wir uns nun der Mischpolymerisationsfähigkeit selbst zu, so sieht man, daß diese ziemlich gering ist. Beim Tetrachloräthylen ist der Einbau in die Polymerisationskette so gering (etwa 2 Molekel Tetrachloräthylen auf 1 Molekel Polymeres), daß es fraglich erscheint, ob es sich wirklich um eine Mischpolymerisation und nicht vielleicht um den Einbau von zwei Endgruppen bei der Übertragungsreaktion handelt. Bei den anderen Chloräthylenen handelt es sich eindeutig um Mischpolymerisation, wobei eine schwache Zunahme der Tendenz zur Mischpolymerisation in der Reihe cis-Dichloräthylen, trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen zu bemerken ist. Aber selbst beim Trichloräthylen wird bestenfalls auf etwa 14 Molekel Styrol ein Molekel Trichloräthylen umgesetzt.

Die Kinetik der Mischpolymerisation wurde von amerikanischen Autoren ausführlich entwickelt¹⁰. Dabei werden zu den allgemein in der Polymerisationskinetik üblichen Annahmen noch zwei weitere Vereinfachungen eingeführt. Erstens soll die Reaktionsfähigkeit des aktiven Kettenendes, das, wie üblich, als freies Radikal angesprochen wird, nur davon abhängig sein, von welchem Monomeren es gebildet wird und nicht vom sonstigen Aufbau der Kette, und zweitens sollen die Geschwindigkeitskonstanten der vier möglichen Wachstumsreaktionen (k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} , wobei sich der erste Index auf das aktive Kettenende und der zweite auf das Monomere bezieht) unabhängig vom Mischungsverhältnis der Monomeren sein. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich, daß für die Zusammensetzung des Mischpolymerisats die beiden Parameter $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$ maßgebend sind. Aus unseren Versuchen, bei denen das Polymere praktisch bei differentiellern Umsatz isoliert wurde, kann man diese Parameter aus der Beziehung

$$r_2 = (m^2/p) \cdot r_1 + (m/p) \cdot (1 - p)$$

berechnen (m das Molverhältnis der beiden Reaktionspartner im Monomergemisch, p das entsprechende Verhältnis im Polymeren), wenn man für mindestens zwei m -Werte die p -Werte bestimmt hat.

Bei der Auswertung unserer Versuche bei 90° nach dieser Gleichung ergeben sich für trans-Dichloräthylen, Tri- und Tetrachloräthylen, wenn man das Styrol mit 1, das Chloräthylen mit 2 indiziert, negative Werte für r_2 , und zwar etwa — 0,26; — 0,05 und — 0,09 in der gleichen Reihen-

¹⁰ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von R. Simha und L. A. Wall, J. Res. nat. Bur. Standards 41, 521 (1948), RP 1937.

folge. Schreibt man diese negativen Werte den Versuchungenauigkeiten zu und nimmt man innerhalb der Versuchsgenauigkeit $r_2 = 0$ an, so ergeben sich für r_1 die Werte in Tabelle 6.

Tabelle 6. r_1 -Werte für Styrol(1)-Chloräthylen(2)-Mischpolymerisation für $r_2 = 0$.

Polymerisationsbedingung	Molver- hältnis Styrol zu Chloräthylen im Mono- meren- gemisch (abgerundet)	1,2-trans- Dichlor- äthylen	1,2-cis- Dichlor- äthylen	Trichlor- äthylen	Tetrachlor- äthylen
bei 50° ohne Peroxyd ...	1 : 1	44,4	56,1	16,5	165
„ 50° mit Peroxyd ...	1 : 1	44,9	—	17,1	208
„ 90° ohne Peroxyd ...	1 : 1	29,8	47,5	12,7	129
	2 : 1	25,9	72,7	12,1	—
	5 : 1	—	—	—	66,4
	1 : 5	—	—	—	187

Die Versuche bei 90° zeigen, daß die r_1 -Werte deutlich vom Mischungsverhältnis abhängig sind, und zwar liegen die Abweichungen (auch die verhältnismäßig kleinen beim Trichloräthylen) sicher außerhalb der durch die Genauigkeit der Chloranalyse bedingten Fehlergrenze. Das heißt aber, daß auch die Konstanten der Wachstumsreaktionen vom Mischungsverhältnis beeinflußt werden.

Dieses Ergebnis steht in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben in der Literatur. Es scheint aber doch, daß in vielen in der Literatur angegebenen Fällen die Versuchsgenauigkeit zu gering ist, um wirklich begründete Schlüsse zu erlauben. So werden, um nur ein Beispiel zu geben, in der schon zitierten Übersicht von *Simha* und *Wall* für trans-Dichloräthylen die beiden r_1 -Werte (dort mit σ bezeichnet) 37 ± 3 und 10 angegeben. Vielleicht liegt die Sache in anderen Fällen günstiger; bei den Chloräthylenen scheint es uns jedenfalls noch verfrüht, quantitative Mischpolymerisationsgesetzmäßigkeiten anzugeben. Man kann bloß sagen, daß in dem von uns untersuchten Mischungsbereich eines Chloräthylens mit Styrol die Wahrscheinlichkeit einer Kette mit aktivem Chloräthylenende, mit einem Chloräthylen zu reagieren, verschwindend klein ist gegen die, mit Styrol zu reagieren. Andererseits ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Kette mit aktivem Styrolende, mit Styrol zu reagieren, viel größer als die, mit einem Chloräthylen zu reagieren. Es besteht hier aber doch eine deutliche Abstufung unter den einzelnen Chloräthylenen. Die geringste Reaktionsfähigkeit hat Tetrachloräthylen, eine etwa 10mal so große Trichloräthylen. Die beiden 1,2-Dichloräthylene liegen da-

zwischen, wobei das trans-Dichloräthylen jedenfalls das reaktionsfähigere von beiden ist.

Eine gewisse Unsicherheit erhalten alle Angaben über die Mischpolymerisation mit Chloräthylenen noch dadurch, daß auch eine doppelbindungsfreie Verbindung, wie Tetrachlorkohlenstoff, bei der Beimischung zum Styrol Anlaß zur Bildung chlorhaltiger Polymerisate gibt¹¹. Der Chlorgehalt dieser Produkte liegt sogar über dem der hier erhaltenen Tetrachloräthylen-Styrol-Mischpolymerisate. Die mittlere Kettenlänge der Polystyrole wird durch Tetrachlorkohlenstoff zwar noch stärker herabgesetzt als durch die Chloräthylene, eine gewisse äußere Ähnlichkeit in der Wirkung ist aber durchaus vorhanden. Es ist also möglich, daß die Mischpolymerisationsfähigkeit der Chloräthylene noch etwas geringer ist, als die hier aus dem Chlorgehalt der Polymerisate berechneten Zahlen angeben. Wie schon erwähnt, ist dieser Umstand besonders für das Tetrachloräthylen von Bedeutung, das trotz der Bildung chlorhaltiger Polymerisate vielleicht überhaupt keine Fähigkeit zur Mischpolymerisation mit Styrol hat.

Zusammenfassung.

1. Die chloresubstituierten Äthylene können in dem untersuchten Temperaturbereich thermisch nicht zur Polymerisation angeregt werden.

2. Bei Peroxydanregung geben Vinylchlorid und Vinylidenchlorid (1,1-Dichloräthylen) hochmolekulare Polymerisate.

3. Trans- und cis-1,2-Dichloräthylen, Trichloräthylen und spurenweise auch Tetrachloräthylen werden durch Peroxyd bei höheren Temperaturen in dimere Produkte umgewandelt.

4. Aus 1,2-trans-Dichloräthylen entsteht vorzugsweise bei tiefen Temperaturen neben dem flüssigen Dimeren bei Peroxyd- und photochemischer Anregung auch ein festes, unlösliches Polymeres. Das Mengenverhältnis zwischen den beiden Formen verschiebt sich mit steigender Polymerisationstemperatur so stark auf Seite des Dimeren, daß bei 80° nur mehr ganz geringe Mengen des festen Polymeren gebildet werden.

5. Die Fähigkeit der unter 3 angeführten Monomeren zur Mischpolymerisation mit Styrol ist gering. Sie nimmt in der Reihe Tetrachloräthylen, 1,2-cis-Dichloräthylen, 1,2-trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen zu.

¹¹ J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, Österr. Chemikerztg. 41, 182 (1938). — J. W. Breitenbach und A. Maschin, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 175 (1940).