

Über eine dilatometrische Methode zur Verfolgung von Polymerisationsvorgängen¹⁾

Von Prof. Dr. G. V. SCHULZ und Dr. G. HARBORTH, Mainz. Inst. f. physikalische Chemie

Das meist übliche Verfahren, den Umsatz im Verlauf eines Polymerisationsvorganges durch eine chemische Abtrennung des polymeren Reaktionsproduktes vom monomeren Ausgangsstoff zu bestimmen (indem man entweder das Monomere im Vakuum abdestilliert²⁾ oder durch Eingießen des Gemisches in ein Fällungsmittel das Polymere ausfällt³⁾, hat den Nachteil, daß es relativ zeitraubend ist und man ferner während der Reaktion nur eine beschränkte Anzahl von Meßwerten erhalten kann. Auch kann man den Polymerisationsvorgang, wenn er autokatalytisch bzw. explosiv verläuft, auch durch Einfrieren des Reaktionsgemisches nur sehr schwer zu einem definierten Zeitpunkt unterbrechen. Um in Fortführung früherer Untersuchungen⁴⁾ den Polymerisationsvorgang beim Methacrylsäuremethylester, der in seinem Verlauf eine starke Selbstbeschleunigung zeigt, genau und vor allem auch kontinuierlich verfolgen zu können, haben wir eine dilatometrische Methode hierfür ausgearbeitet. Schon früher haben Starkweather u. Taylor⁵⁾ sowie Tammann u. Pape⁶⁾ Polymerisationsvorgänge mittels Dichtemessungen untersucht. Wir mußten für unseren Zweck jedoch noch einige wesentliche apparative Änderungen an den von diesen Autoren benutzten Versuchsanordnungen vornehmen, über die nachfolgend berichtet wird.

Beschreibung des Apparates

Die bei der Reaktion eintretende Volumenkontraktion läßt sich am einfachsten durch Beobachtung der Bewegung eines Meniskus in einem graduierten Capillarrohr, das dem Reaktionsgefäß angeschmolzen ist, verfolgen. Befindet sich jedoch die reagierende Substanz selbst in der Capillare, so kann man die Beobachtung nur bis zu verhältnismäßig geringen Umsätzen durchführen, da der Bewegung in der Capillare durch die allmähliche Erstarrung des Reaktionsgemisches eine Grenze gesetzt ist. Wir füllten daher die Capillare mit Quecksilber, das mit der im Reaktionsgefäß befindlichen Substanz in Berührung stand, so daß es deren Bewegungen mitmachte. Der Apparat ist in Bild 1 dargestellt.

Die Reaktion findet im Gefäß G_2 statt, das vor dem Versuch bei a abgeschmolzen wird, und in Verbindung mit der graduierten Capillare K steht. Zur Füllung wird zunächst der ganze Apparat von G_3 aus mit Quecksilber gefüllt, so daß das Einfüllgefäß G_1 zu etwa einem Viertel voll ist; dann wird eine abgemessene Menge des Monomeren (mit den Zusätzen, deren Wirkung untersucht werden soll) in das Gefäß G_2 einpipettiert, die Hähne H_1 und H_2 geschlossen, in G_4 ein Wasserstrahlvakuum erzeugt und Hahn H_2 geschlossen; sodann durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes H_2 das Quecksilber und das darüberstehende Monomere in das Reaktionsgefäß G_2 hineingesaugt. Wenn der Meniskus des Monomeren dann etwa $\frac{1}{2}$ cm in die G_1 und G_2 verbindende Capillare hineinragt, wird mit einer kleinen heißen Flamme bei a rasch abgeschmolzen. Über dem Monomeren befindet sich dann noch eine kleine Luftblase, deren Inhalt man nach einiger Übung auf etwa 1 mm^3 beschränken kann, ohne daß man das darunter befindliche Monomere stark erhitzt, da Zersetzungsprodukte die Reaktion leicht beeinflussen können. Nachdem bei a abgeschmolzen ist, kann man durch Öffnen sämtlicher Hähne und entsprechendes Neigen des ganzen Apparates den Quecksilber-Meniskus an eine bestimmte Stelle der Capillare K hineinmanövrieren; nach Schließen des Hahnes H_1 ist dann die Füllung beendet.

Nach Einsetzen des Reaktionsgefäßes in ein Umlaufgefäß, das mit einem Höppler-Thermostat verbunden ist, beginnt die Reaktion. Zeitpunkt und Capillareinstellung bei Beginn der Reaktion wurden in folgender Weise ermit-

telt: Nach Einsetzen des Apparates in den Thermostaten bemerkt man zunächst infolge der Wärmeausdehnung eine starke Meniskusbewegung. Diese kommt nach 1–2 min zum Stillstand und geht nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten in eine lineare Kontraktionsbewegung über. Trägt man den Meniskusstand in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man

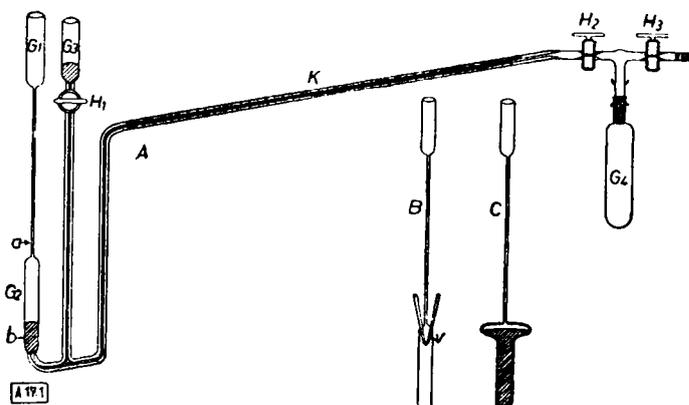


Bild 1

Dilatometer. A einfache Ausführungsform, B, C Reaktionsgefäße für spezielle Zwecke

nach Beendigung der Hauptperiode des Temperaturengleichs eine horizontale und dann eine aufsteigende Gerade mit einem definierten Schnittpunkt Zeitpunkt und Meniskusstand dieses Schnittpunktes wurden als maßgebend für den Reaktionsbeginn gerechnet.

Bild 1 B zeigt ein Reaktionsgefäß, in welchem außer dem Umsatz auch die Temperatur während des Reaktionsverlaufes gemessen wird. Im unteren Winkel der V-förmig gebogenen Capillare befindet sich etwas Quecksilber. Durch die beiden Seiten wird ein Kupfer- und ein Konstantan-Draht eingeführt, die mit einem Millivoltmeter verbunden sind, um die Temperatur im Innern der reagierenden Substanz zu verfolgen.

Bild 1 C zeigt ein Reaktionsgefäß, das sich besonders bei der Untersuchung der Polymerisation bis zum vollständigen Umsatz eignet. Bei den in 1 A und 1 B abgebildeten Reaktionsgefäßen trat im allg. bei einem Umsatz von etwa 50% Blasenbildung ein. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß wegen der sehr starken Kontraktion (etwa 25% bei vollständigem Umsatz) Spannungen in dem erstarrten Reaktionsgemisch auftreten, die zur Ablösung von den Wänden oder der Bildung von Blasen im Innern führen. Im Gefäß 1 C befindet sich das Reaktionsgut jedoch nur in einer etwa 2 mm dicken Schicht, die nach unten durch die bewegliche Quecksilber-Fläche begrenzt ist. Hierdurch wird ein vollständiger Temperatur- und Spannungsausgleich bewirkt, so daß die Reaktion mühelos bis zu ihrem Ende verfolgt werden kann.

Nach beendeter Reaktion wird das Gefäß G_2 bei b abgeschnitten und dort ein neues Reaktionsgefäß angeschmolzen. Will man das Polymere untersuchen, so empfiehlt es sich, die Reaktion zu dem gewünschten Zeitpunkt zunächst durch Einfrieren in Aceton-Kohlendioxid zu unterbrechen. Das Reaktionsgemisch wird dann fest, so daß beim Abtrennen des Reaktionsgefäßes nichts verlorengeht. Sodann zertrümmert man das Gefäß und filtriert nach dem Auftauen (und gegebenenfalls Auflösen) die Substanz von den Glassplittern ab.

Zur Aufklärung einiger Fragen war es nötig, den Polymerisationsgrad des Polymeren während der Reaktion zu verfolgen. Wir füllten dann eine Reihe der in Bild 2 dargestellten Gefäße mit dem Ausgangsprodukt und brachten diese zusammen mit einem Dilatometer in den Thermostaten. Die Substanz befand sich hierbei unter den gleichen Bedingungen wie im Dilatometer. Da das Dilatometer den Umsatz fortlaufend anzeigte, konnten die anderen Reaktionsgefäße in bestimmten Stadien der Reaktion herausgenommen werden und das in ihnen enthaltene Reaktionsprodukt nach Abschrecken in der oben beschriebenen Weise untersucht werden. Auch die weiter unten beschriebenen Versuche, in denen der dilatometrisch gemessene Umsatz mit dem durch Fällung gemessenen verglichen wurde, wurden in dieser Weise durchgeführt.

¹⁾ Über die Kinetik der Kettenpolymerisation 15; 14. Mitt.: G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem., Abt. B 51, 75 [1942].
²⁾ H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. 488, 8 [1931]; J. W. Breitenbach u. H. Rudorfer, Mh. Chem. 70, 37 [1937].
³⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2351 [1935]; G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B 34, 187 [1936].
⁴⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda 50, 305 [1941]; 51, 75 [1942]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 749 [1941].
⁵⁾ Starkweather u. Taylor J. Amer. chem. Soc. 52, 4708 [1930].
⁶⁾ Tammann u. Pape Z. anorg. allg. Chem. 300, 113 [1931].



Bild 2
Reaktionsgefäß

Dichtebestimmung und Ermittlung der Umrechnungsfaktoren für Methacrylsäure-methylester

Um aus der Volumenkontraktion den Umsatz ausrechnen zu können, ist die Kenntnis der Dichte des Monomeren und der scheinbaren Dichte des Polymeren in der Lösung zu bestimmen. Solche Messungen sind unseres Wissens für Methacrylsäure-methylester noch nicht veröffentlicht worden.

Zur Bestimmung diente ein Pyknometer mit graduierem Hals¹⁾ von 50 cm³ Inhalt. Die Temperaturen wurden durch Einstellen in einen Höppler-Thermostaten festgelegt. Damit während der Temperatureinstellung keine Polymerisation eintrat, wurden dem Monomeren einige Milligramm Chinon zugesetzt, dessen Dichte bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Die scheinbare Dichte des Polymeren wurde in etwa 10—15%igen Lösungen festgestellt; es wurden also Einwaagen von 5—8 g gemacht. Einige Dichtebestimmungen wurden in Benzol gemacht, da wir auch den Polymerisationsverlauf in Benzol als Lösungsmittel untersuchten.

Das Ergebnis sämtlicher Messungen ist in Tab. 1 zusammengestellt; die vorletzte Spalte enthält die Einzelmessungen, die letzte die Mittelwerte. Es zeigt sich, daß die scheinbare Dichte des Polymeren nicht vom Polymerisationsgrad und — soweit bisher untersucht — von der Art des Lösungsmittels abhängt. Sie beträgt bei 25° 1,213 ± 0,002, ist also etwas höher als die Dichte im festen Zustand, für welche in einer früheren Arbeit²⁾ 1,19 gefunden wurde.

| Stoff | Lösungsmittel | Temp. | Dichte (Einzelwerte) | Dichte (Mittelwerte) | |
|--------------------------------|---------------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Methacrylsäure-methylester ... | — | 25° | 0,93746 0,93732 0,93735 | 0,9374 ₁ | |
| | | | 0,93740 0,93753 | | |
| | | | 0,90819 0,90801 0,90815 | 0,9081 ₁ | |
| | | | 0,90815 | | |
| | | | 0,88450 0,88437 0,88442 | 0,8844 ₁ | |
| Benzol p.A. | — | 25° | 0,8731 0,8735 0,8731 | 0,873 ₁ | |
| | | | 0,8465 | 0,846 ₁ | |
| | | | 50° | 1,210 1,220 1,218 1,213 | 1,21 ₁ |
| | | | | 1,212 1,204 | |
| Polymeres P=250. Monomeres | — | 50° | 1,202 1,204 1,204 1,201 | 1,20 ₁ | |
| | | | 1,199 1,191 | | |
| | | | 1,187 1,190 1,181 | 1,18 ₁ | |
| Polymeres P=310. Monomeres | — | 25° | 1,213 | | |
| | | | 50° | 1,201 | |
| Polymeres P=900. Monomeres | — | 25° | 1,209 | | |
| | | | 50° | 1,195 | |
| Polymeres P=250. Benzol | Benzol | 25° | 1,212 1,212 1,213 | 1,21 ₁ | |
| | | | 50° | 1,192 1,196 1,196 | 1,19 ₁ |

Tabelle 1
Dichtemessungen

In Tab. 2 sind die Mittelwerte aus sämtlichen Dichtebestimmungen und die daraus berechneten spezifischen Volumina zusammengestellt. In der 5. Spalte stehen die mittleren Ausdehnungskoeffizienten, bezogen auf 50°. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Polymeren ($1,6 \cdot 10^{-4}$) ist in Lösung etwas größer als im festen Zustand, für welchen in der Literatur³⁾ der

¹⁾ Greiner u. Friedrichs, Katalog-Nr. 1372.

| Stoff | Temp. | Spez. Volumen | Mittlerer Ausdehnungskoeffizient | Linearer Ausdehnungskoeffizient vergleichbarer Stoffe |
|--|-------|---------------------|----------------------------------|---|
| Methacrylsäure-methylester (Monomeres) | 25° | 1,0667 ₁ | 0,00130 ₁ | Polymeres $1,6 \cdot 10^{-4}$ Buna S $1,2-1,8 \cdot 10^{-4}$ Kautschuk $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| | 50° | 1,1011 ₁ | | |
| | 70° | 1,1306 ₁ | | |
| | 75° | 1,1385 ₁ | | |
| Benzol p. A. | 25° | 1,145 ₁ | 0,00124 | Bakelite $2,1 \cdot 10^{-4}$ |
| | 50° | 1,181 ₁ | | |
| Polymeres | 25° | 0,824 ₁ | 0,00049 | |
| | 50° | 0,834 ₁ | | |
| | 70° | 0,843 ₁ | | |

Tabelle 2

Spezifisches Volumen und Ausdehnungskoeffizient

Wert $0,8-1,3 \cdot 10^{-4}$ angegeben ist. Er liegt im gleichen Bereich wie die Ausdehnungskoeffizienten anderer makromolekularer Stoffe.

Aus der Kontraktion ΔV des Anfangsvolumens V und den spezifischen Volumina v_{sp} von Monomeren und Polymeren berechnet sich der Umsatz U in Prozent nach der einfachen Gleichung

$$U = 100 \frac{\Delta V}{VK} \quad (1)$$

wobei

$$K = \frac{v_{sp}(\text{mon.}) - v_{sp}(\text{polym.})}{v_{sp}(\text{mon.})} \quad (2)$$

ist. Nun ist jedoch zu berücksichtigen, daß man im allg. nicht das Volumen bei der Polymerisationstemperatur, sondern bei Zimmertemperatur mißt. In diesem Falle hat man an Stelle von K in Gl. 1 die Größe

$$K' = [1 + \alpha_m(t_p - t_z)] \quad (3)$$

einzusetzen, worin α_m der Ausdehnungskoeffizient des Monomeren, t_p die Polymerisationstemperatur und t_z die Einfülltemperatur (Zimmertemperatur) ist. Eine weitere Korrektur betrifft das Quecksilber, das sich bei Eintritt in das wärmere Reaktionsgefäß ausdehnt. Befindet sich der Meniskus bei Zimmertemperatur t_z , so gelten für die Umrechnung folgende Gleichungen:

$$U = 100 \frac{\Delta V}{K^*V} \quad (4)$$

$$K^* = \frac{v_{sp}(\text{mon.}) - v_{sp}(\text{polym.})}{v_{sp}(\text{polym.})} [1 + \alpha_m(t_p - t_z)] [1 - \alpha_{Hg}(t_p - t_z)] \quad (5)$$

Hierbei ist α_{Hg} der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers. In Tab. 3 sind die Umrechnungsfaktoren zusammengestellt und in Bild 3 graphisch aufgetragen.

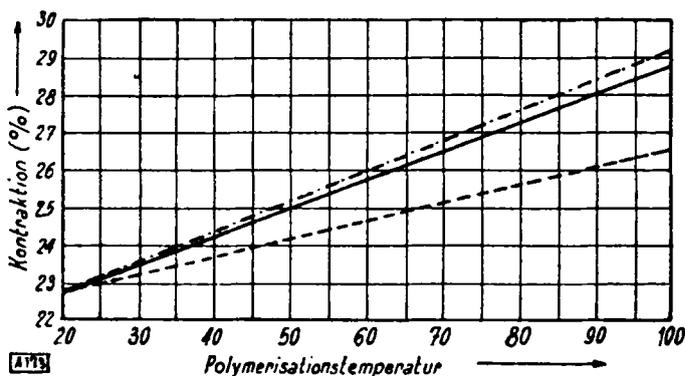


Bild 3

(Umrechnungsfaktor in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur Kontraktion bei 100% Umsatz.) --- berechnet mit K ; ---- berechnet mit K' ; ——— berechnet mit K^*

| Temp. | V_{sp} Mono | V_{sp} Poly | Differenz | Kontraktion bei 100% Umsatz | | |
|-------|--------------------|---------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| | | | | bei der Versuchstemperatur | bezogen auf Füllung bei 20° | bei Berücksichtigung der Hg-Korrektur ¹⁾ |
| 20° | 1,063 | 0,8203 | 0,2427 | 0,2282 | 0,2282 | 0,2282 |
| 30° | 1,076 | 0,8252 | 0,2508 | 0,2330 | 0,2360 | 0,2359 |
| 40° | 1,089 | 0,8301 | 0,2589 | 0,2379 | 0,2440 | 0,2432 |
| 50° | 1,102 | 0,8350 | 0,2670 | 0,2422 | 0,2518 | 0,2502 |
| 60° | 1,115 | 0,8399 | 0,2751 | 0,2468 | 0,2594 | 0,2578 |
| 70° | 1,128 | 0,8448 | 0,2832 | 0,2511 | 0,2675 | 0,2652 |
| 80° | 1,141 | 0,8497 | 0,2913 | 0,2552 | 0,2751 | 0,2723 |
| 90° | 1,154 | 0,8546 | 0,2994 | 0,2595 | 0,2831 | 0,2798 |
| 100° | 1,167 ₁ | 0,8595 | 0,3076 | 0,2636 | 0,2910 | 0,2870 |

Tabelle 3
Umrechnungsfaktoren

¹⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem., Abt. B 50, 305 [1941].
²⁾ W. Bauer, Fortschr. d. Phys. Chem. Techn. makromol. Stoffe 11, 261 [1942].

Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

Tab. 4 und Bild 4 zeigen den zeitlichen Gang von 4 Reaktionsverläufen: Die Streuung liegt innerhalb $\pm 1\%$, die Reproduzierbarkeit ist also befriedigend. Die Versuche sind in völlig getrennten Ansätzen ausgeführt, für jeden Versuch wurde das Monomere neu gereinigt und destilliert¹⁰⁾. Die Versuche wurden in den in Bild 1 B dargestellten Reaktionsgefäßen (Dmr. innen 6 mm) ausgeführt, so daß auch die Temperatur im Innern des polymerisierenden Stoffes verfolgt werden konnte. Der so gemessene Temperaturgang ist durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Allgemein lag die Temperatur während der ganzen Polymerisation etwas über der des Thermostaten und erhöhte sich dann bei Eintreten der Beschleunigung. Durch die Temperaturerhöhung tritt ein (übrigens geringfügiger) Fehler in ΔV ein, der bei der Auswertung, da der Ausdehnungskoeffizient bekannt war, eliminiert wurde.

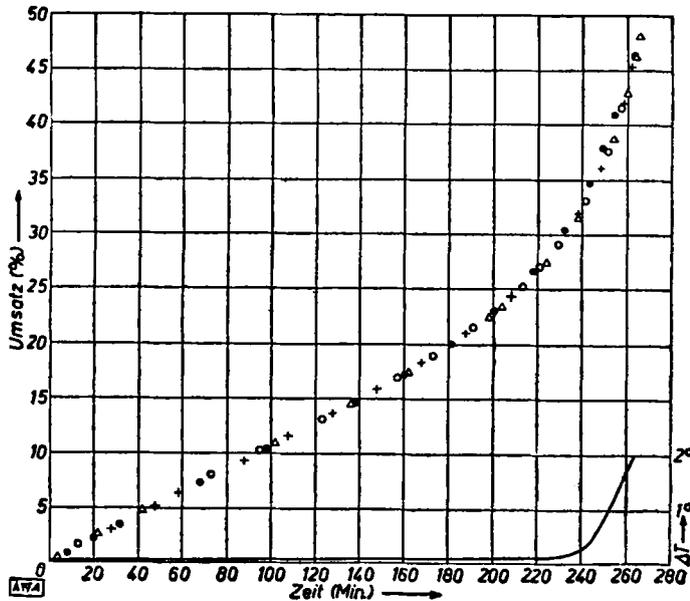


Bild 4
Polymerisationsverlauf bei 50° und Zusatz von 1% Benzoylperoxyd
(4 getrennte Ansätze)

| Zeit | % Umsatz |
|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|
| 8 | 0,77 | 28 | 3,03 | 13 | 1,49 | 4 | 0,51 |
| 20 | 2,17 | 48 | 5,20 | 73 | 7,96 | 22 | 2,58 |
| 32 | 3,50 | 58 | 6,27 | 95 | 10,24 | 42 | 4,75 |
| 68 | 7,27 | 88 | 9,33 | 123 | 13,08 | 102 | 10,90 |
| 98 | 10,38 | 108 | 11,54 | 157 | 16,86 | 136 | 14,52 |
| 138 | 14,60 | 128 | 13,57 | 173 | 18,84 | 162 | 17,40 |
| 160 | 17,16 | 148 | 15,80 | 191 | 21,40 | 198 | 22,35 |
| 181 | 19,95 | 168 | 18,20 | 213 | 25,23 | 204 | 23,40 |
| 200 | 22,95 | 188 | 20,90 | 221 | 27,00 | 224 | 27,44 |
| 218 | 26,60 | 208 | 24,25 | 229 | 29,05 | 238 | 31,50 |
| 232 | 30,40 | 238 | 31,90 | 241 | 33,10 | 254 | 38,65 |
| 243 | 34,68 | 248 | 36,05 | 251 | 37,62 | 260 | 42,80 |
| 249 | 37,80 | 258 | 42,00 | 257 | 41,50 | 264 | 46,05 |
| 254 | 40,86 | 262 | 45,20 | 263 | 46,30 | 266 | 48,00 |

Tabelle 4
Einige Polymerisationsversuche bei 50° und 1% Peroxyd

Als nächstes wurde untersucht, ob das Quecksilber von Einfluß auf die Reaktion ist, u. zw. in einfachen Dilatomern, die aus einem Reaktionsgefäß mit senkrecht angeschmolzener Capillare bestanden. In diesen konnte der Umsatz nur bis höchstens 15% verfolgt werden. In Bild 5 ist der Umsatz in den Quecksilber-Dilatomern durch die Kurve, der Umsatz in den quecksilberfreien Dilatomern durch Kreuzchen dargestellt. Es zeigt sich völlige Übereinstimmung; das Quecksilber übt also keinen merklichen Einfluß auf die Polymerisation des Methacrylsäureesters aus.

Wie schon erwähnt, kann man in den zylindrischen Gefäßen (Bild 1 A und B) den Umsatz nur bis zu ungefähr 50% messen, da dann Blasenbildung eintritt, so daß die Volumenkontraktion nicht mehr richtig angezeigt wird. Um vollständige Umsatzkurven zu erhalten, wurden später die flachen in Bild 1 C dargestellten Gefäße benutzt.

In mehreren Versuchen wurden dann die dilatometrisch bestimmten Umsätze mit den durch die Fällungsmethode erhaltenen verglichen und zu diesem Zweck eine Anzahl von Umsätzen mit den durch die Fällungsmethode erhaltenen verglichen.

¹⁰⁾ Vgl. G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem., Abt. B 50, 305 [1941].

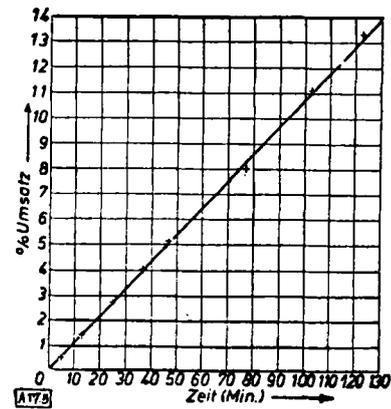


Bild 5
Polymerisationsverlauf mit Quecksilber (—) und ohne Quecksilber (+) als Absperflüssigkeit (50°; 1% Benzoylperoxyd)

Hierbei wurden eine Anzahl der in Bild 2 dargestellten Gefäße gemeinsam mit einem nach Bild 1 C in den Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde eines der einfachen Reaktionsgefäße in Aceton-Trockeneis eingefroren und gleichzeitig der Umsatz im Dilatometer abgelesen. Das eingefrorene Reaktionsgemisch wurde sodann in Chloroform gelöst und das Polymere durch Eingießen in Benzin ausgefällt. In Bild 6 ist die ausgezogene Kurve dilatometrisch gemessen; die durch Fällung erhaltenen Werte sind als Kreuzchen eingetragen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

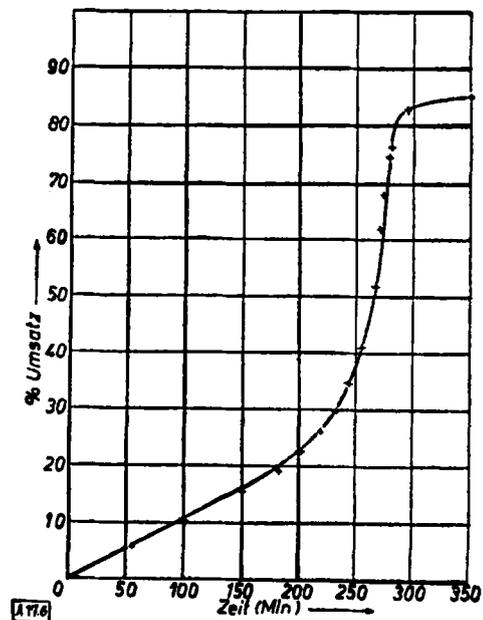


Bild 6
Umsatz dilatometrisch (—) und durch Fällung (+) gemessen. Reaktionsgefäß C.

Bei genauer Betrachtung scheinen die Fällungswerte bei kleinen Umsätzen etwas zu niedrig, im stark beschleunigten mittleren Teil zu hoch, und bei den höchsten Umsätzen genau zu liegen. Das kann daran liegen, daß bei Überschuß von viel Monomeren die Ausfällung nicht ganz vollständig ist. Die etwas zu hohen Werte im beschleunigten Kurventeil kommen wahrscheinlich dadurch zustande, daß hier das Einfrieren der Reaktion nicht ganz momentan durchführbar ist.

Der in Bild 4 und 6 zum Ausdruck kommende eigenartige Kurvenverlauf ist für die Polymerisation des Polymethacrylsäure-methylesters charakteristisch und, wie gezeigt wurde, genau reproduzierbar. Seine reaktionskinetische Aufklärung wird in einer weiteren Arbeit gegeben werden¹¹⁾.

Die ersten Versuche mit dem in Bild 1 A und 1 B beschriebenen Gerät wurden gemeinsam mit Herrn Dr. F. Blaschke in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg unternommen. Die weitere Ausarbeitung geschah im Jahre 1943 im Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock.

Eingeg. am 10. August 1944 [A 17].

¹¹⁾ G. V. Schulz u. G. Harborth, J. makromol. Chem. 1 [1947], im Druck.