

236. Johann Wolfgang Breitenbach, Arthur Springer und Kurt Horeischy: Die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf die Wärmepolymerisation des Styrols.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 23. Mai 1938.)

Die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf Polymerisationsvorgänge ist schon lange Zeit bekannt¹⁾. Wir machten nun bei unseren Untersuchungen über die Polymerisation des Styrols die auffällige Beobachtung, daß diese Wirkung völlig verloren geht, wenn die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wird²⁾. Bei Gegenwart von Sauerstoff hingegen wird die Polymerisation bei 100° durch Hydrochinon fast vollständig verhindert. Tafel 1 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tafel 1. Polymerisation des Styrols bei 100°.

Reaktions- dauer in Stdn.	im Hochvakuum eingeschmolzen				unter Sauerstoff (1 Atm.) eingeschmolzen			
	ohne		mit		ohne		mit	
	Hydrochinonzusatz				Hydrochinonzusatz			
	Umsatz %	η_{sp}/c	Umsatz %	η_{sp}/c	Umsatz %	η_{sp}/c	Umsatz %	η_{sp}/c
0.5	0.9	—	—	—	0.95	0.123	*)	—
1.0	2.05	—	2.18	0.124	3.31	0.148	*)	—
2.0	4.02	0.173	4.05	0.166	8.59	0.152	0.17	0.0014

*) Umsatz unterhalb der Meßgenauigkeit.

Die Hydrochinonkonzentration betrug ungefähr 0.005 Mol im Liter (Styrol bei Zimmertemperatur mit Hydrochinon gesättigt). Aus den Gefäßdimensionen kann die bei den Versuchen mit Sauerstoff anwesende Sauerstoffmenge größenordnungsmäßig zu 10^{-4} — 10^{-5} Mol abgeschätzt werden, die Hydrochinonmenge zu etwa 10^{-5} Mol gegenüber einem großen Überschuß von Styrol (etwa 10^{-2} Mol).

Zur Charakterisierung der Polymerisate wurde ihre spezif. Viscosität η_{sp} in Toluollösung bestimmt. In Tafel 1 sind die η_{sp}/c -Werte eingetragen, wobei c die Konzentration des Polymeren in g/l ist. Es sei bemerkt, daß zu den Viscositätsmessungen Parallelbestimmungen in zwei verschiedenen dimensionierten Ostwaldschen Viscosimetern ausgeführt wurden. Die Meßergebnisse enthält Tafel 2 (bezügl. der Dimensionen vergl. den Versuchsteil).

Tafel 2.

Viscosimeter	v/t	η_{sp}/c				
A	1:120	0.123	0.148	0.152	0.124	0.166
B	1:15	0.124	0.145	0.145	0.119	0.170

¹⁾ C. Moureu u. C. Dufraisse, Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 1068 [1919]; Dtsch. Reichs-Pat. 340871.

²⁾ H. Suess, K. Pilch u. H. Rudorfer, Ztschr. physik. Chem. (A) **179**, 361 [1937].

Aus der Übereinstimmung der beiden Meßreihen scheint doch hervorzugehen, daß die Verwendbarkeit des Ostwaldschen Viscosimeters nicht so eng begrenzt ist, wie G. V. Schulz³⁾ angibt (v/t mindestens $\frac{1}{100}$)⁴⁾.

Die Anwesenheit von Sauerstoff ruft eine deutliche „Induktionsperiode“ im Reaktionsverlauf hervor. Da am Beginn die Geschwindigkeit mit und ohne Sauerstoff gleich ist, besteht die einfachste Erklärung darin, daß sich aus Styrol und Sauerstoff zuerst eine Anlagerungsverbindung bildet und diese dann, sei es durch Zerfall, sei es durch Reaktion mit einer weiteren Styrolmolekel, einen Polymerisationskeim liefert. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt also, wenn man von den übrigen Teilreaktionen⁵⁾ absieht, so lange zu, bis die Geschwindigkeit der Bildung der Styrol-Sauerstoffverbindung gleich ihrer Umwandlungsgeschwindigkeit in einen Polymerisationskeim geworden ist. Die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons ist in diesem Fall durch sein Reduktionsvermögen gegeben. Es wird aber nicht nur die zusätzliche Sauerstoff-, sondern auch die eigentliche Wärmepolymerisation verhindert, während bei Abwesenheit von Sauerstoff das Hydrochinon auf die Wärmepolymerisation keine Wirkung hat. Das legt den Gedanken nahe, daß das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das *p*-Benzoquinon von maßgebendem Einfluß ist. Diese Vermutung konnte experimentell durchaus bestätigt werden.

Tafel 3. Polymerisation des Styrols (im Hochvakuum eingeschmolzen) bei Gegenwart von Chinon (100°).

0.001 Mol Chinon im Liter					
Reaktionsdauer Stdn.	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
Umsatz %	0.015	0.045	0.2	1.9	4.6
$\eta_{sp}/c \times 10^2$	1.58	1.56	—	9.57	13.30
0.01 Mol Chinon im Liter					
Reaktionsdauer Stdn.	1.0	2.5	5.0	8.5	—
Umsatz %	0.045	0.131	0.336	0.82	—
$\eta_{sp}/c \times 10^2$	—	0.48	0.50	0.53	—
0.03 Mol Chinon im Liter					
Reaktionsdauer Stdn.	1.0	2.5	5.0	8.5	15.0
Umsatz %	0.044	0.13	0.27	0.52	0.88
$\eta_{sp}/c \times 10^2$	—	0.18	0.17	0.19	0.29

³⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 479 [1937].

⁴⁾ Eine andere Frage ist allerdings, wie weit die Viscositätsmessungen an unfraktionierten Polymerisaten zu Mol.-Gew.-Bestimmungen brauchbar sind. G. V. Schulz (Ztschr. physik. Chem. (B) **82**, 27 [1936]) leitet unter bestimmten Voraussetzungen ab, daß das mittlere Molekelgewicht eines solchen Produktes 0.625-mal kleiner ist als das einer Fraktion mit gleicher spezif. Viscosität, wobei der Begriff Fraktion mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Unveröffentlichte Fraktionierungsversuche an Polystyrol von J. W. Breitenbach u. W. Luschinsky, bei denen eine verhältnismäßig weitgehende Zerlegung (0.187 g Polymeres in 16 Fraktionen) erreicht ist, zeigen aber, daß die von Schulz angegebene Verteilungsfunktion nicht erfüllt ist, und somit auch kein solcher einfacher Zusammenhang zwischen spezifischer Viscosität und mittlerem Molekelgewicht besteht.

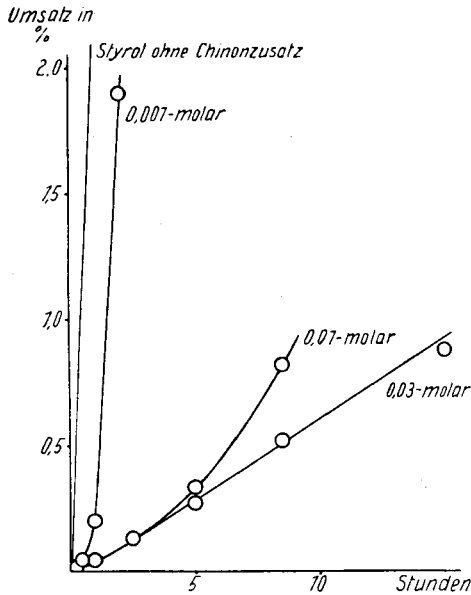
⁵⁾ Bezüglich einer ausführlichen Darstellung des Polymerisationsmechanismus vergl. J. W. Breitenbach, Monatsh. Chem. **71**, 275 [1938].

Aus dem gleichsinnigen Einfluß des Chinons auf Umsatz und spezifische Viscosität der Polymerisate ergibt sich, daß die Wirkung des Chinons in einer Erhöhung des Kettenabbruches besteht. Aus der Form der Reaktionsgeschwindigkeitskurve (Induktionsperiode) in Abbild. 1 und aus der Zunahme der spezifischen Viscosität der Polymerisate im Lauf der Reaktion ersieht man, daß das Chinon durch die

Reaktion verbraucht, also entweder in das Polystyrol eingebaut oder zu Hydrochinon reduziert wird.

Es ist auch im Verlauf der Reaktion sehr deutlich eine Verringerung der Intensität der durch das Chinon hervorgerufenen Färbung zu beobachten. Auf diesem Weg wird vielleicht eine colorimetrische Verfolgung des Chinonumsatzes möglich sein.

Zu quantitativen kinetischen Schlüssen reichen die Versuchsdaten allerdings noch nicht aus. Außerdem sind noch Untersuchungen über die Konstitution der bei höheren Chinonkonzentrationen entstehenden kurzkettigen Produkte im Gange, die ebenfalls einen Einblick in den Reaktionsmechanismus geben werden. Neben dem Beitrag zur Kenntnis der stabilisierenden Wirkung des Hydrochinons liegt ja der



Abbild. 1.

Wert dieser Versuche für uns vor allem darin, daß durch Zusatz von Chinon ein kontinuierlicher Übergang von der Bildung hochpolymerer Produkte zu derjenigen von chemisch identifizierbaren, niedrig molekularen Substanzen erreicht wird^{6), 7)}.

Zum Schluß sei noch auf eine zunächst rein formale Ähnlichkeit der Polymerisation bei Zusatz von Hydrochinon mit den photochemischen Polymerisationen, die ebenfalls durch Sauerstoff verhindert werden, hingewiesen⁸⁾. Der Sauerstoff scheint danach auch mit der ungesättigten, polymerisierbaren Substanz selbst unter dem Einfluß des Lichtes eine stark

⁶⁾ vergl. J. W. Breitenbach, A. Springer u. E. Abrahamczik, Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 182 [1938].

⁷⁾ Eine Bildung sehr niedrig molekularer Produkte erfolgt auch bei der Wärmepolymerisation des gasförmigen Styrols, die im Gegensatz zu den Angaben von Harkness, Kistiakowsky u. Mears (Journ. chem. Physics **5**, 682 [1937]) in geeigneten Temperatur- und Konzentrationsbereichen mit gut meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. So werden bei 285° und einer Anfangskonzentration von 0.0196 Mol Styrol im Liter in 10 Stdn. 4.88% Polymeres gebildet, das zu 82.7% aus Dimeren besteht (unveröffentlichte Versuche von J. W. Breitenbach u. H. Tschamler).

⁸⁾ Unveröffentl. Versuche an Acrylsäure- und Methacrylsäure-methylester; vergl. auch H. Staudinger u. A. Schwalbach, A. **488**, 8 [1931].

kettenabbrechend wirkende Verbindung bilden zu können. Nach Kia-Khwe Jeu und H. N. Alyea⁹⁾ wirkt aber auch das Hydrochinon bei Sauerstoffabwesenheit verzögernd auf die Photopolymerisation des Vinylacetates.

Beschreibung der Versuche.

1) Vorbereitung der Substanzen und Reaktionsgefäße: Hydrochinon und Chinon (Schuchardt-Präparate) wurden vor der Verwendung mehrfach im Vak. sublimiert. Die so gereinigten Produkte wurden unter Luft, aber im Dunkeln aufbewahrt. Styrol, das in dankenswerter Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Hauptlaborat. Ludwigshafen a. Rh., zur Verfügung gestellt wurde, reinigten wir durch mehrfaches Fraktionieren bei 12 mm unter sauerstofffreiem Stickstoff und verwendeten es sofort. Die Lösung von Hydrochinon in Styrol wurde durch etwa 1-stdg. Schütteln der Substanzen bei Zimmertemperatur hergestellt und die gelöste Menge Hydrochinon zu 0.005 Mol/l ermittelt. Die Lösungen von Chinon wurden durch Einwaagen bereitet; die Konzentration dieser Lösungen bezieht sich auf 18°.

Als Reaktionsgefäße für die Serienversuche dienten die von J. W. Breitenbach und H. Rudorfer¹⁰⁾ entworfenen, für die Versuche unter Sauerstoff gewöhnliche Abschmelzprovetten, sämtliche aus Jenaer Glas. Nach längerem Stehenlassen mit rauchender Salpetersäure wurden die Gefäße mit dest. Wasser und dest. Methanol gewaschen, getrocknet und im Hochvakuum sorgfältig ausgeheizt. Die weitere Behandlung der Proben — Einfüllen, Evakuieren, Entlüften im Hochvakuum und Abschmelzen — geschah vollständig in der von Suess und Mitarbeitern⁸⁾ angegebenen Weise. Die Polymerisationstemperatur von $100 \pm 0.2^\circ$ wurde in einem elektrisch geheizten und mit Propellerrührung versehenen Heißluft-Thermostaten erzielt. Da in diesem Thermostaten die Anwärmung der Röhrchen auf 100° etwa 10—12 Min. dauert, wurden die Proben vorher in einem siedenden Wasserbade vorgewärmt, wo der Temperatenausgleich bereits in 2 Min. erfolgt.

2) Aufarbeitung der Proben: Der Bruttoumsatz wurde in der üblichen Weise¹¹⁾ durch Abdestillieren des Monomeren an der Wasserstrahlpumpe und Wägung des Rückstandes ermittelt. Das überschüssige Chinon sublimierte dabei in die Vorlage, allerdings blieb der Rückstand gelb angefärbt. Dies dürfte von Zersetzungsprodukten des Chinons herrühren, die auch in luftfreien Medien auftreten¹²⁾. Eine Abschätzung der dadurch entstehenden Fehler ergibt, daß die Umsätze bis maximal 5% zu hoch werden.

Die Viscosität bestimmten wir in Ostwaldschen Viscosimetern verschiedener Dimensionierung, und zwar in

Viscosimeter A: $v = 0.3$ ccm, $t = 36$ Sek., $l = 125$ mm

Viscosimeter B: $v = 4.0$ ccm, $t = 60$ Sek., $l = 75$ mm

($v =$ Viscosimeterinhalt zwischen zwei Marken, $t =$ Durchflußzeit des reinen Toluols, $l =$ Länge der Capillare).

Die hier mitgeteilten Versuche wurden im Rahmen der von Prof. Dr. H. Mark ins Leben gerufenen Arbeiten über Kinetik und Mechanismus von Polymerisationsreaktionen ausgeführt. Wir sind Hrn. Prof. H. Mark für die besondere Förderung, die er unserer Arbeit angedeihen ließ, zu größtem Dank verpflichtet.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 575 [1933].

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **70**, 37 [1937].

¹¹⁾ H. Mark u. R. Raff, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 275 [1936].

¹²⁾ B. Scheid, A. **218**, 227 [1883].