

# Die thermische Polymerisation von Styrol

Von

W. JORDE

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

In der letzten Zeit wurde der Mechanismus von Polymerisationsreaktionen einer eingehenden Analyse unterworfen<sup>1</sup>. Dabei stellte sich die Notwendigkeit heraus, durch Vermehrung des experimentellen Materials und vor allem durch Verfeinerung der Versuchsbedingungen einen tieferen Einblick in den Verlauf der einzelnen Abschnitte dieser Reaktionen zu erlangen. Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der früher aus diesem Institut erschienenen Veröffentlichungen<sup>2</sup>; eine theoretische Folgerung aus den Versuchen wird für eine später erscheinende Arbeit vorbehalten.

Bei den hier mitgeteilten Beobachtungen wurde nicht mehr mit der reinen Substanz gearbeitet, da die Untersuchung von Lösungen viel übersichtlichere Verhältnisse schafft. Im Vergleich mit reinem Styrol tritt in Lösungen eine nur mäßige Zunahme der Viskosität auf, so daß hier der Einfluß der Zähigkeit auf die Beweglichkeit der Moleküle sicherlich herabgesetzt ist und nicht so sehr in die Waagschale fällt. Als Lösungsmittel wurde stets Toluol genommen; die Beobachtung der Polymerisationsgeschwindigkeit in anderen Lösungsmitteln ist an dieser Stelle bereits erschienen<sup>3</sup>.

## Durchführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Monostyrol verwendet, das in bekannter Art mit Hydrochinon stabilisiert aufbewahrt wurde;

<sup>1</sup> W. CHALMERS, Can. J. Res. **7** (1932) 113; J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912. — H. DOSTAL u. H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299; Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54. — H. DOSTAL, Mh. Chem. **67** (1935) 1, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **144** (1935) 575; Mh. Chem. **67** (1935) 63, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **144** (1935) 637. — G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187 usw.

<sup>2</sup> H. MARK u. R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. — H. DOSTAL u. R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 417.

<sup>3</sup> J. W. BREITENBACH u. R. RUDORFER, Mh. Chem., **70** (1937) 37, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 37.

dieses wurde uns vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen in größerer Menge überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen möchten.

Das etwas gelbliche Rohprodukt wurde zunächst dreimal im Vakuum unter Verwendung einer hohen Kolonne im Stickstoffstrom langsam fraktioniert. Der hierbei verwendete Stickstoff war einer Bombe entnommen und wurde durch zwei Rieselwaschflaschen mit konz. Schwefelsäure und schließlich durch zwei Ausfriergefäße, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden, geleitet. Der so gereinigte Stickstoff ist zwar nicht absolut sauerstofffrei, wurde aber zunächst für die folgenden Versuche verwendet. Jener Anteil des Styrols, der zu den folgenden Versuchen diente, destillierte bei 10 mm Hg-Druck zwischen 34°50—34°60 C.

Zur Reinigung des Toluols für unsere Versuche wurden 2 l Handels-Toluol pur. zweimal mit je 250 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure ( $d=1.80$ ) je 6 Stunden kräftig durchgerührt (wobei sich die Schwefelsäure das erste Mal tief orangebraun färbte) und im Scheidetrichter getrennt. Das Toluol wurde dann mit Wasser, Lauge, und wieder mit Wasser ausgeschüttelt, über fester Kalilauge einige Tage getrocknet, dann 1 Stunde mit Natriummetall unter Rückfluß gekocht und schließlich dreimal im Stickstoffstrom fraktioniert. Es zeigte ein Siedeintervall von 108°62—108°76 C 746 mm Hg-Druck.

Die Bestimmung des Polymergehaltes erfolgte nach der Destillationsmethode, die wir schon in einer früheren Arbeit genauer beschrieben haben<sup>4</sup>. Daneben wurde aber auch noch ein zweites Verfahren verwendet, und zwar die Beobachtung der Refraktion während der Polymerisation. Dies hat vor der Destillationsmethode den großen Vorteil der raschen Durchführbarkeit, jedoch läßt die Genauigkeit zu wünschen übrig. Die Änderung des Brechungsindex beträgt nämlich bei einer Konzentration von 1 Mol Styrol in vier Molen Toluol pro 1% Zunahme an Polystyrol bloß 0'0001, entspricht also ungefähr einer Änderung des Winkels im Ausmaße von 1'5 Minuten. Diese geringe Änderung des Brechungswinkels verlangt sehr genaues Messen und sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur; die in unserem Instrument erreichte Ablesegenauigkeit war ungefähr 0'5 Minuten. Bei jeder Polymerbestimmung wurde der Brechungswinkel einige Male abgelesen und daraus der Mittelwert genommen; die Werte

<sup>4</sup> H. MARK u. R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 275—291.

der Winkel lagen immer innerhalb 1 Minute, so daß der Polymergehalt auf ca. 0.7% genau angegeben werden kann. Die Bestimmungen bei Beginn der Polymerisation wurden stets nach der Destillationsmethode durchgeführt, weil dieser Bereich für die Feststellung einer Induktionsperiode besonders wichtig ist und daher so exakt als möglich durchgemessen werden mußte. Die hier mitgeteilten Messungen verfolgten das Ziel, den Einfluß von verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen. Neben der Temperaturabhängigkeit untersuchten wir den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration und des Luftsauerstoffs. Bezüglich der experimentellen Durchführung der Versuche in Stickstoffatmosphäre ist noch zu ergänzen: die unter Stickstoff destillierten Substanzen wurden im gewünschten Verhältnis gemischt in die Versuchsröhren eingefüllt. Durch das verjüngte Rohrende wurde mittels Kapillare eine Minute lang ein wie oben gereinigter Stickstoffstrom durchgeleitet; da der Raum oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ca. 10 cm<sup>3</sup> betrug, konnte man sicher sein, daß der Luftsauerstoff in dieser Zeit verdrängt wird. Das Kapillarrohr wurde dann teilweise herausgezogen und unter weiterem Durchperlen von Stickstoff die Röhre zugeschmolzen.

Schließlich verfolgten wir noch den Polymerisationsprozeß in Reaktionsgefäßen aus Thüringerglas und aus Jenaer-Gerätéglass. Die Reinigung der Gefäße erfolgt bei den ersten Beobachtungen durch halbstündiges Ausblasen mit Wasserdampf und nachheriges Trocknen bei 160° durch 20 Stunden; später wurden die Reaktionsröhren 24 Stunden mit alkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nachher fünfmal mit Leitungswasser und schließlich zweimal mit destilliertem Methanol ausgewaschen und dann 3 Stunden bei 160° getrocknet. Mit Ausnahme der Messung bei 98.2°, die in einem Wasserdampftrockenschrank erfolgte, wurden alle Beobachtungen in einem Ölthermostaten ausgeführt; die Temperaturkonstanz war eine recht gute und erreichte immer  $\pm 0.2^\circ$ , oft sogar  $\pm 0.05^\circ$ .

#### Meßergebnisse.

Zunächst wurden mit einer Lösung, welche 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol enthielt (entspricht einer Konzentration von 22.03% Styrol in Toluol) bei 98.2° bzw. 100° drei Vergleichsserien durchgemessen, wobei die Gehaltbestimmung an Polystyrol sowohl refraktometrisch als auch nach der Destillationsmethode

erfolgte. Die Versuchsbedingungen bei diesen drei Serien waren folgende:

- I: bei 98°2'; d. Lsg. in Gefäßen a. Thür. Glas, a. d. Luft eingeschm.  
 II: „ 100°0'; „ „ „ „ „ „ „ „ unter N<sub>2</sub> „  
 III: „ 100°0'; „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ N<sub>2</sub> „

I			II			III		
<i>t</i>	%	<i>n</i>	<i>t</i>	%	<i>n</i>	<i>t</i>	%	<i>n</i>
2	1'60	1'50625	1	0'02	1'50625	1	0'43	1'50598
3	3'54	1'50632	2	0'42	1'50640	2	1'15	1'50589
4	4'93	1'50666	4	1'99	1'50641	3	2'27	1'50640
5	6'73	1'50690	8	3'52	1'50677	6	4'10	1'50647
6	8'47	1'50710	13	5'68	1'50681	10	6'99	1'50675
8	10'71	1'50722	20	10'54	1'50713	16	10'51	1'50743
12	13'81	1'50746	35	15'96	1'50786	24	13'26	1'50764
24	21'85	1'50821	72	27'54	1'50897	48	21'90	1'50847
29	22'80	1'50828				96	34'1	1'50955
48	29'40	1'50868				120	41'4	1'51035

In diesen Tabellen bedeutet *t* die Versuchsdauer in Stunden, % den Prozentgehalt der einzelnen Proben an Polystyrol und *n* den Brechungsindex der Proben für die Natriumlinie bei 20° C.

Graphische Zusammenstellung dieser drei Serien (wobei zum Vergleich noch eine Kurve von reinem Styrol ohne Lösungsmittel bei 98°2' polymerisiert eingezeichnet wurde (IV)):

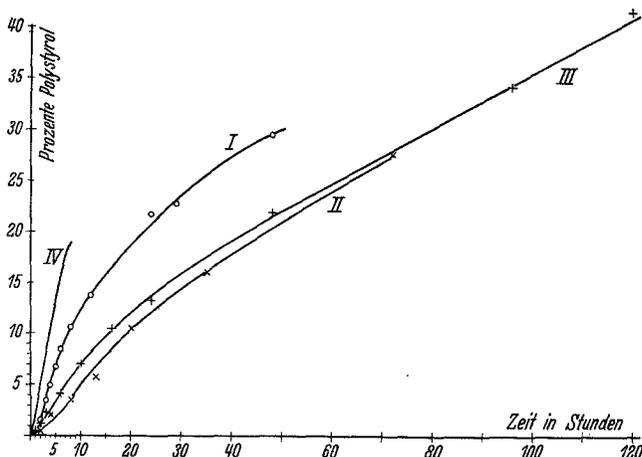


Fig. 1. Polymerisation von Styrol in Lösung bei 100°. 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

Wie aus den Kurven zu ersehen ist, kann ein besonders großer Einfluß bezüglich Reaktionsgefäßen aus verschiedenem

Glas nicht festgestellt werden (Serie II und III), wohl aber ist der Einfluß des Luftsauerstoffs als beschleunigender Faktor auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ein beträchtlicher.

Die graphische Zusammenstellung der  $n_D^{20}$ -Werte von Gemischen aus monomeren und polymeren Styrol in Toluollösung bei der Konzentration 1 Mol Styrol in vier Molen Toluol, die aus diesen drei Serien gewonnen wurden, ergibt folgendes Bild:

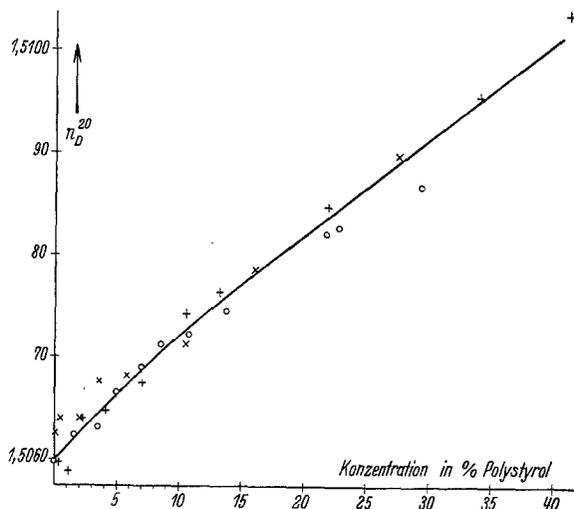


Fig. 2. Brechungsindex  $n_D^{20}$  während der Polymerisation bei 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

Mit Hilfe der in der graphischen Darstellung als Mittelwert gezogenen Kurve wurde für die späteren Experimente der Prozentgehalt an Polystyrol bei den einzelnen Beobachtungen gewonnen.

Die nun folgenden Messungen, die von jetzt an nur mehr in Reaktionsgefäßen aus Jenaerglas ausgeführt wurden — wobei die Reinigung mit alkoholischer Salzsäure w. o. beschrieben erfolgte — zeigen die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Beobachtungen wurden in Ölthermostaten von  $80^{\circ} \pm 0^{\circ}1'$ ,  $100^{\circ} \pm 0^{\circ}2'$  und  $120^{\circ} \pm 0^{\circ}2'$  durchgeführt. Bei niederem Polymergehalt erfolgte die Gehaltbestimmung an Polystyrol durch Destillation, bei höherem durch Refraktion. Da bei jeder der genannten Temperaturen insgesamt 50 Beobachtungen vorliegen, geben wir der Übersichtlichkeit halber nur bei einer Temperatur (u. z. w. bei  $80^{\circ}$ ) die refraktometrische Wertbestimmung von Polystyrol an, um sich von der Brauchbarkeit der Methode überzeugen zu können. Bei jeder der genannten Tempe-

raturen sind jedoch die Anfangspunkte, die durch Destillation bestimmt wurden, zahlenmäßig angeführt.

Versuch bei 80°					
Durch Destillation		Durch Refraktion			
<i>t</i>	‰	<i>t</i>	‰	<i>t</i>	‰
2	0·19	28	6·0	110	19·1
3	0·27	30	7·0	120	20·7
4	0·51	32	6·8	130	21·7
5	0·92	36	7·3	140	23·0
6	1·19	40	7·7	165	26·0
7	1·52	45	9·2	190	28·1
8	1·61	50	10·2	215	29·9
9	1·79	55	10·8	240	30·8
10	2·10	60	12·1	265	31·9
11	2·30	65	12·4	300	33·6
12	2·73	70	13·3	350	35·5
13	2·93	75	14·1	400	37·1
14	3·44	81	14·8	450	39·0
15	3·59	91	15·9	525	41·3
16	3·82	100	17·7	600	44·0
18	4·39				
20	4·74				
22	5·29				
24	5·61				
26	5·99				

Versuch bei 100°				Versuch bei 120°	
<i>t</i>	‰	<i>t</i>	‰	<i>t</i>	‰
0·5	0·39	2·75	3·50	20 Min.	1·66
0·75	0·56	3·0	4·00	30 "	2·45
1·0	0·85	3·5	4·57	40 "	3·11
1·25	1·30	4·0	4·83	50 "	3·95
1·5	1·64	4·5	5·45	60 "	4·59
1·75	1·96	5·0	6·05	70 "	5·38
2·0	2·30	5·5	6·33	80 "	6·05
2·25	2·48	6·0	6·90	90 "	6·80
2·5	3·02	6·5	7·53		

Zur Veranschaulichung bringen wir auch von diesen drei Serien die graphische Darstellung.

Um den Einfluß der Lösungsmittelkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit festzustellen, führten wir Beobachtungen bei einer Konzentration von 1 Mol Styrol in 8·00 Molen

bzw. auch 16·00 Molen Toluol durch. Bei beiden Konzentrationen wurden zwei Parallelbestimmungen durchgeführt, wobei die Gehaltbestimmung an Polystyrol stets nach der Destillationsmethode erfolgte. Die Versuchstemperatur war  $100 \pm 0.2^\circ$ .

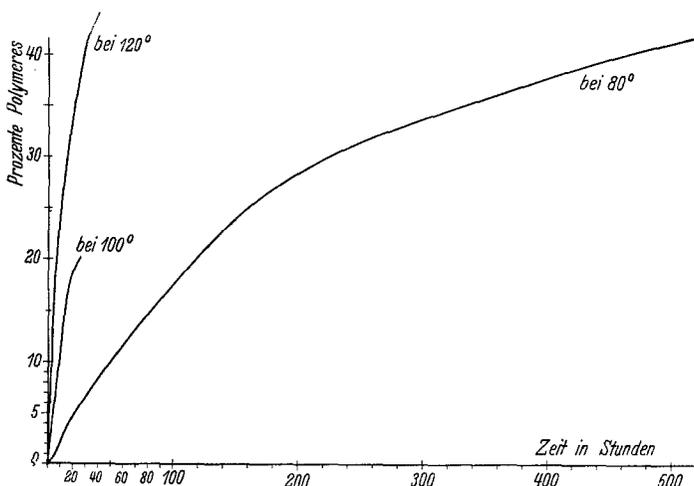


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Polymerisation bei 1 Mol Styrol in 4 Molen Toluol.

1 Mol Styrol in 8 Molen Toluol				1 Mol Styrol in 16 Molen Toluol			
t	%	t	%	t	%	t	%
1	0.50	1	0.48	1	0.11	1	0.09
2	1.26	2	1.41	2	0.26	2	0.37
3	2.08	3	2.24	3	0.69	3	1.03
4	2.83	4	3.14	4	1.16	4	1.73
6	4.63	6	4.81	6	2.60	6	2.99
8	6.09	8	6.37	8	3.90	8	4.82
10	7.38	10	7.62	10	5.58	10	5.98
12	8.73	24	14.64	12	6.96	12	7.10
15	10.50	35	17.49	15	8.41	24	12.24
20	12.66	50	20.65	20	10.34	35	15.12
25	14.80			25	12.04	50	18.11
30	16.06			30	13.45		
40	18.40			40	15.65		
53	21.12			53	18.73		
60	22.38			60	19.65		
70	24.00			70	21.19		
80	25.53			80	22.70		
100	28.50			100	24.94		
120	31.15			120	26.80		
150	34.76			150	28.80		

Wie aus der folgenden graphischen Darstellung zu entnehmen ist, zeigen die Kontrollkurven innerhalb der Fehlergrenze eine gute Übereinstimmung.

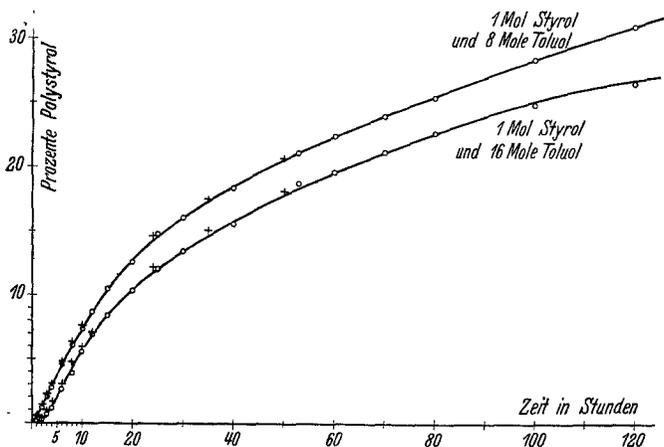


Fig. 4. Polymerisation von Styrol in Lösung bei 100°.

Bei den verdünnteren Lösungen wurden auch Viskositätsmessungen zur Bestimmung der Kettenlänge durchgeführt; bei beiden Konzentrationen ist vom Beginn der Polymerisation an ein geringes Anwachsen der Kettenlänge festzustellen. In einer Lösung von 1 Mol Styrol und 8 Molen Toluol steigt die Kettenlänge von rund 660 auf 820 Glieder und in der Lösung von 1 Mol Styrol und 16 Molen Toluol von rund 400 auf 520 an. Diese Werte stellen jedoch nur eine Abschätzung der Größenverhältnisse dar; weitere Versuche in dieser Hinsicht sind im Gange.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. R. RAFF für seine Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.