

Die Wärmepolymerisation des Styrols in Lösung

Von

J. W. BREITENBACH und H. RUDORFER

Mit 2 Figuren im Text

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 2. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 1. 1937)

1. Einleitung.

Wir berichten im Folgenden über einige Versuche betreffend die thermische Polymerisation des Styrols in verschiedenen Lösungsmitteln, die im Rahmen einer längeren Untersuchungsreihe über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen ausgeführt wurden¹. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche bezwecken, den eigentlichen Polymerisationsvorgang von störenden Einflüssen möglichst zu befreien. Zunächst wurde das gewöhnliche Arbeiten in flüssiger Substanz verlassen und verdünnte Lösungen untersucht. Auf diese Weise kann man nämlich am ehesten die Anwendung einfacher reaktionskinetischer Vorstellungen ermöglichen. Durch Variierung des Lösungsmittels und der Konzentration wurde versucht, den Einfluß beider zu erfassen. Eine katalytische Einwirkung von Fremdstoffen, besonders von Sauerstoff, trachteten wir durch Arbeiten im Hochvakuum und durch weitgehende Reinheit der verwendeten Substanzen auszuschalten.

Wir beschränken uns hier auf die Mitteilung der experimentellen Befunde und behalten die theoretische Auswertung einer späteren Arbeit vor, in welcher noch weitere Einflüsse berücksichtigt werden sollen.

2. Durchführung der Versuche.

a) Reinigung des Styrols.

Das Styrol wurde uns vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen am Rhein, zur Verfügung gestellt².

¹ H. DOSTAL und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299—314 — H. MARK und R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275—291 — H. DOSTAL und R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 417—429 — J. W. BREITENBACH und R. RAFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 1107.

² Wir möchten nicht verfehlen, der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaboratorium Ludwigshafen am Rhein auch an dieser Stelle hiefür verbindlichst zu danken.

Es wurde über Hydrochinon aufbewahrt und vor jeder Versuchsreihe eine entsprechende Menge durch Vakuumfraktionierung unter Stickstoff gereinigt³. Der dazu und auch im weiteren Verlaufe verwendete Stickstoff wurde aus einer Bombe durch konzentrierte Kalilauge und Schwefelsäure geleitet, durch glühendes Kupfer von Sauerstoffresten befreit und schließlich mit flüssiger Luft ausgefroren. Die geringen Spuren Sauerstoff, welche dieser Stickstoff noch enthält, scheinen uns ohne Bedeutung, besonders mit Rücksicht darauf, daß ja das Einschmelzen der Lösungen im Hochvakuum vorgenommen wurde. Da das Siedeintervall des Styrols meist schon nach der ersten Fraktionierung innerhalb weniger Zehntelgrade lag, wurden zur Kontrolle immer die Brechungskoeffizienten (n_D^{20}) von Vorlauf, Hauptfraktion und Destillationsrückstand bestimmt.

Als Beispiel zeigen wir den Gang einer solchen Fraktionierung in Tabelle 1, wobei wir darauf hinweisen möchten, daß der n_D^{20} -Wert der verschiedenen hochgereinigten Styrole immerhin zwischen 1'5446 und 1'5454 schwankte.

Tabelle 1.

	Fraktionierung	1.	2.	3.
Vorlauf		1'5450	1'5449	1'5449
Hauptfraktion		1'5457	1'5454	1'5453
Rückstand			1'5456	1'5455

b) Lösungsmittel.

Es wurden Toluol, Xylol, Dioxan und Dekahydronaphthalin in bestmöglicher Reinheit verwendet und stets vor dem Versuch noch einer Destillation unter Stickstoff unterworfen.

c) Bereitung und Einschmelzen der Lösungen.

Es wurden Lösungen hergestellt, die Styrol und Lösungsmittel im Bereiche von ein Mol Styrol auf ein bis sechzehn Mol Lösungsmittel enthielten. Die Einwage geschah in solcher Weise (durch Füllung der Wägelkolben mit Stickstoff usw.), daß eine Berührung mit Luft soweit als möglich ausgeschaltet war. Das Gefäß zum Einschmelzen der Versuche im Hochvakuum, Fig. 1, aus Jenaer Glas, bestehend aus einem Vorratsgefäß *A*, das durch ein Glasrohr *B* mit den Einschmelzröhren *C* verbunden ist,

³ Es besteht die Möglichkeit, daß Spuren von Hydrochinon mit überdestillieren. Es sind noch Versuche im Gange, bei welchem das Styrol vor der Fraktionierung mit Wasser mehrmals ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Diese scheinen aber keinen Unterschied zu ergeben.

wurde mit alkoholischer Salzsäure (1 Teil Alkohol auf 1 Teil konzentrierte Salzsäure) gefüllt einen Tag lang stehen gelassen. Dann wurde es mit gewöhnlichem Leitungswasser ebenfalls einen Tag lang behandelt, viermal damit durchgespült und viermal mit destilliertem Methanol nachgewaschen. Hierauf wurde es im Hochvakuum unter Erwärmen zwei Stunden getrocknet und nachher reiner Stickstoff in das Gefäß einströmen gelassen. Jetzt wurde das Glasrohr *D* geöffnet, die Lösung eingefüllt und das Glasrohr wieder zugeschmolzen.

Das Vorratsgefäß wurde dann vorsichtig mit flüssiger Luft gekühlt, eine halbe Stunde lang

auf etwa 10^{-4} mm Hg evakuiert und schließlich bei *E* abgeschmolzen; die flüssige Luft wurde vom Vorratsgefäß entfernt, die Lösung nach dem Auftauen durch Umschwenken auf die Reaktionsgefäße verteilt, diese abgeschmolzen und in den Thermostaten gebracht.

Einige Versuche wurden unter Stickstoff eingeschmolzen, der zu diesem Zweck aber nicht über glühendes Kupfer geleitet wurde, um möglichst die gleichen Verhältnisse zu haben, unter denen die Versuche von W. JORDE ausgeführt wurden⁴. Außerdem wurde in einer Versuchsreihe die Polymerisation des reinen Styrols ohne Lösungsmittel im Hochvakuum verfolgt, um auch für diesen Fall den ungestörten Polymerisationsverlauf zu kennen.

d) Polymerisierung.

Die Polymerisierung wurde in den vorliegenden Versuchen durchwegs bei 100° vorgenommen⁵ und erfolgte in elektrisch geheizten Ölthermostaten, die in einem Intervall von $\pm 1^\circ$ konstant gehalten werden konnten.

e) Bestimmung der Menge des gebildeten Polymeren.

Die Gesamtmenge des entstandenen Hochpolymeren wurde nach der schon beschriebenen Destillationsmethode ermittelt. Vorversuche, die an Lösungen von Polystyrol im Monostyrol ange-

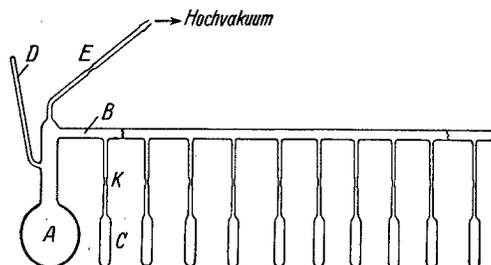


Fig. 1.
A Vorratsgefäß, B Verbindungsrohr, C Reaktionsgefäß,
D Einfüllrohr, K Kapillare Verengung zum Abschmelzen.

⁴ W. JORDE, Mh. Chem., im Druck.

⁵ Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit, siehe bei W. JORDE, loc. cit.

stellt wurden, ergaben, daß dieses während des Abdestillierens im Wasserstrahlvakuum bei 100° zum Teil polymerisiert und daher einen zu hohen Gehalt an Polymeren vortäuscht. Durch Zusatz von Hydrochinon konnte diese Fehlerquelle vermieden werden, doch zeigte sich, daß bei längerer Behandlung im Vakuum bei 100°, die besonders bei hochsiedenden Lösungsmitteln notwendig war, das Hydrochinon zum Teil wegsublimierte. Es wurden also nur 0·2 bis 0·5 *mg* Hydrochinon zugefügt, welche Menge zur Verhinderung der Weiterpolymerisation des Monomeren vollständig genügte.

3. Meßergebnisse.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Versuche. Die Versuchsdauer ist in Stunden angegeben, die Menge des gebildeten Polymeren in Gewichtsprozenten vom angewandten Monomeren.

a) *Styrol ohne Lösungsmittel und in Toluollösung im Hochvakuum eingeschmolzen.*

Tabelle 2.

Styrol ohne Lösungsmittel

Zeit	Polymeres
0·5	0·9
1	2·0
2	4·0
3	6·3
5	10·6
7	15·2
9	18·0
12	23·5

Tabelle 3.

1 Mol Styrol : 1 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
10	15·7
18	24·7
24	31·6
30	38·1
48	55·7
72	68·0
96	79·0
120	86·2
168	92·3

Tabelle 4.

1 Mol Styrol : 2 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
8	5·9
15	12·1
46	26·4
80	41·9
96	46·8
122	54·7
168	64·1
192	67·5
212	69·3

Tabelle 5.

1 Mol Styrol : 3 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
10	6·2
18	9·5
30	15·8
50	24·1
72	31·3
96	38·0
120	42·9
169	52·0
241	60·6
418	73·5

Tabelle 6.

1 Mol Styrol : 4 Mol Toluol

Zeit	Polymeres
5	3'5
10	5'3
30	12'3
48'5	20'2
72	26'5
120	36'7
180	44'6
287	56'2

b) *Styrol in Xylollösung unter Stickstoff eingeschmolzen.*

Tabelle 7.

1 Mol Styrol : 4'02 Mol Xylol
entspr. 1'64 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
0'5	0'4
4	4'3
7'5	9'1
12'5	14'7
14'5	15'6
19'5	20'0
25	22'4
36	27'2
50	31'7
100	42'0
150	47'5
226	53'8
320	58'4

Tabelle 8.

1 Mol Styrol : 15'7 Mol Xylol
entspr. 0'49 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	0'4
4	1'5
7'5	3'0
12'5	4'8
14'5	5'0
16'5	6'4
19'5	7'2
25	9'5
36	13'1
50	18'2
100	32'7
150	39'1
226	45'3
320	50'1

c) *Styrol in Xylollösung. Vergleich zwischen Polymerisation unter Stickstoff und im Hochvakuum.*

Tabelle 9.

1 Mol Styrol : 4'10 Mol Xylol

Zeit	Polymeres	
	unter Stickstoff	im Hochvakuum
0'5	0'3	0'2
11'7	13'5	10'0
25	22'0	21'1
50	32'8	34'0
125	45'0	56'2

d) *Styrol in Xylollösung im Hochvakuum eingeschmolzen.*

Tabelle 10.

1 Mol Styrol : 3·52 Mol Xylol
entspr. 1·83 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
0·25	0·2
0·5	0·4
1	0·9
1·5	1·2
2	2·3
3	3·1
4·5	5·4
8	9·1
10·5	12·5
23	22·4
71	45·4
75	45·7

e) *Styrol in Dioxanlösung im Hochvakuum eingeschmolzen.*

Tabelle 11.

1 Mol Styrol : 3·99 Mol Dioxan
entspr. 2·20 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	1·4
6	8·0
17	17·2
27	23·0
42	28·3
45	29·3
65	35·0
69	35·1
91	38·2
125	42·6

Tabelle 12.

1 Mol Styrol : 15·98 Mol Dioxan
entspr. 0·67 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
6	7·2
17	15·6
20	17·9
27	21·7
42	26·7
45	27·3
65	32·5
91	36·0
125	39·9

f) *Styrol in Dekahydronaphthalinlösung im Hochvakuum eingeschmolzen.*

Tabelle 13.

1 Mol Styrol : 3·05 Mol Dekahydronaphthalin
entspr. 1·7 Mol Styrol/Liter

Zeit	Polymeres
1	2·4
4·1	9·2
13·7	21·6
22·5	29·5
30·1	34·9
45·3	42·8
70	51·8
100	39·9

Zur größeren Anschaulichkeit bringen wir noch Tabelle 2 bis 6 in graphischer Darstellung, Figur 2.

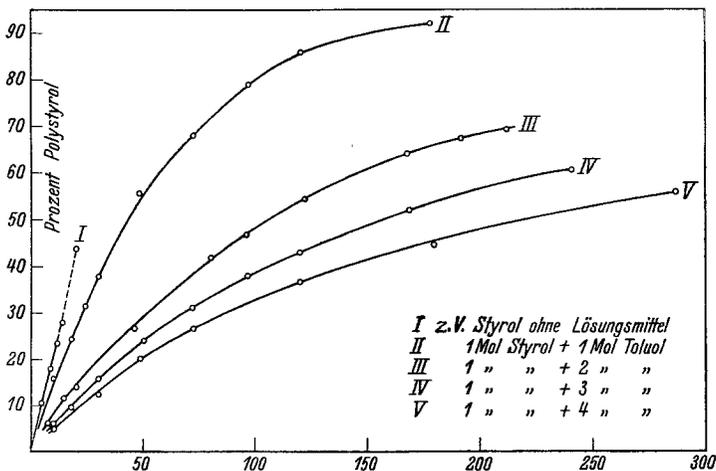


Fig. 2. Polymerisation von Styrol in Lösung bei $100^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Herrn Professor Dr. H. MARK danken wir bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine liebenswürdige Unterstützung; weiters sind wir Herrn Dr. R. RAFF für seinen Beistand in Rat und Tat zu großem Danke verpflichtet.