

Über Quellungsgleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen.

Von

J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Febr. 1946.)

Im Rahmen von Untersuchungen über Lösungen von hochpolymeren Stoffen in Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen wurde die Quellung

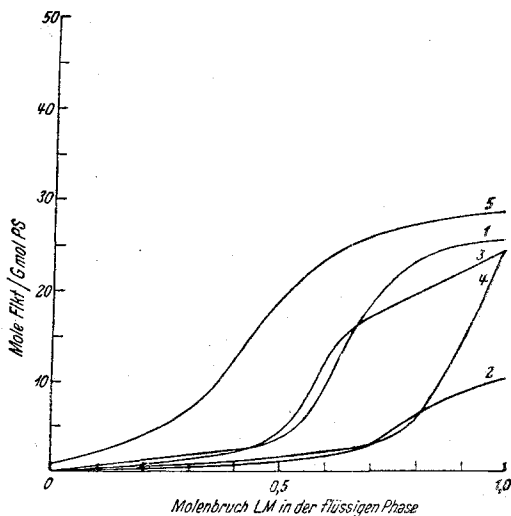


Abb. 1.

von Polystyrolen und von Mischpolymerisaten aus Styrol und p-Divinylbenzol, die sehr wenig Divinylbenzol (0,9 bis 1,5⁰/₁₀₀) enthielten, und die wir kurz als „vernetzte Polystyrole“ bezeichnen, in solchen flüssigen Gemischen untersucht.

Normale, also „unvernetzte“ Polystyrole geben nur in Flüssigkeitsgemischen mit einem bestimmten, von der Art des Gemisches abhängigen Mindestgehalt an Fällungsmittel zweiphasige Quellungssysteme, bei denen das Polymere zur Gänze in der Gelphase bleibt; dagegen kann bei vernetzten Polystyrolen, die einen genügenden Gehalt an p-Divinylbenzol besitzen, die Quellung über den ganzen Mischungsbereich verfolgt werden. Die einzelnen Stücke von vernetzten Polystyrolen behalten

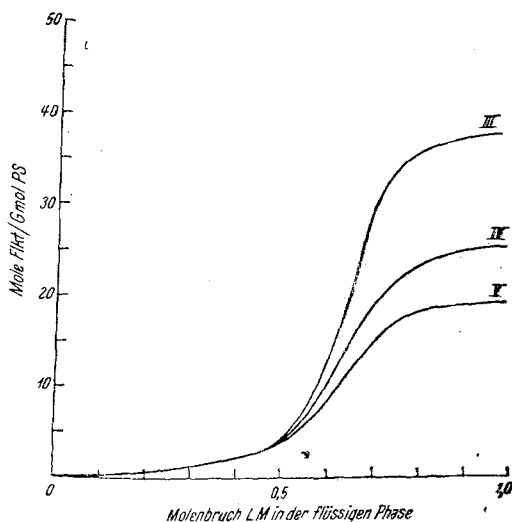


Abb. 2.

bei der Quellung ihre Gestalt bei, während die Gele der reinen Polystyrole keine definierte Gestalt besitzen.

Wir haben für beiderlei Arten von Polystyrolen in verschiedenen Flüssigkeitsgemischen die im Gleichgewicht vom Polymeren aufgenommene Flüssigkeitsmenge und ihre Zusammensetzung bestimmt. Verwendet wurden: Zwei unvernetzte Polystyrolfraktionen aus einem durch thermische Polymerisation bei 100° erhaltenen Polymerisat:

Polystyrol I, Grundviskosität in Toluollösung $[\eta] \approx 0,090$,

Polystyrol II, Grundviskosität in Toluollösung $[\eta] = 0,244$, und drei vernetzte Polystyrole steigenden Vernetzungsgrades, durch Polymerisation bei 65° mit 0,5% Benzoylperoxyd erhalten:

Polystyrol III, mit 0,9⁰/₁₀₀ p-Divinylbenzol,

Polystyrol IV, mit 1,2⁰/₁₀₀ p-Divinylbenzol,

Polystyrol V, mit 1,5⁰/₁₀₀ p-Divinylbenzol.

Diese wurden vor den Quellungsversuchen durch Extraktion mit Benzol vollständig von löslichen Anteilen befreit. Sämtliche Messungen wurden bei 20° durchgeführt.

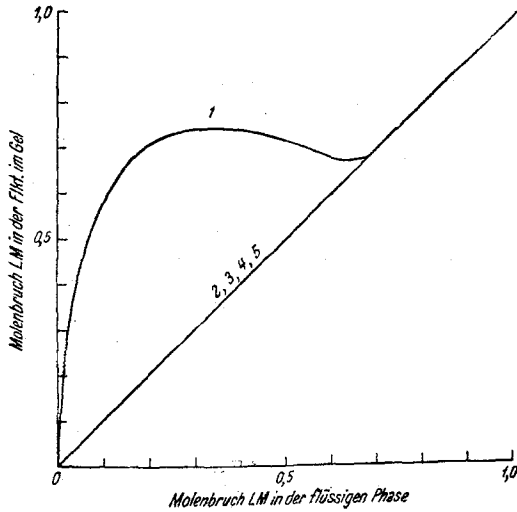


Abb. 3.

Die Abb. 1 bis 5 enthalten die Resultate.

Abb. 1 zeigt das Verhalten des vernetzten Polystyrols IV in den folgenden Gemischen (an erster Stelle ist immer das Lösungsmittel an-

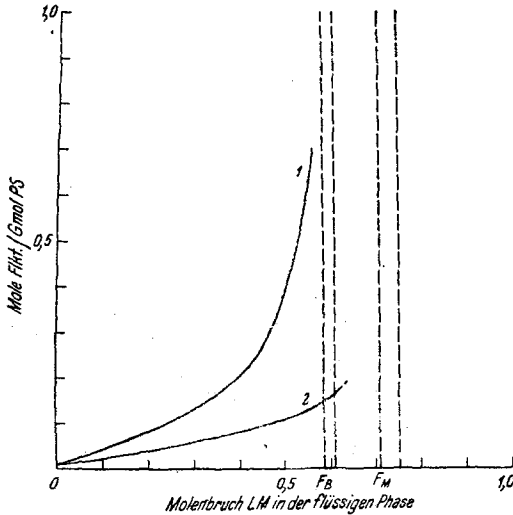


Abb. 4.

gegeben): 1. Benzol-Methanol, 2. Methyläthylketon-Methanol, 3. Dioxan-Methanol, 4. Dioxan-Wasser, 5. Chloroform-Aceton. Das Gemisch Toluol-Methanol, das ebenfalls gemessen wurde, stimmt in seinem Verhalten weitgehend mit Benzol-Methanol überein. Es sind die von einem

Grundmol Polystyrol (104,1 g) im Gleichgewicht aufgenommenen Gesamt-Mole Flüssigkeit gegen die Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigkeit aufgetragen.

In Abb. 2 sind die gleichen Messungen für die vernetzten Polystyrole III, IV und V in Benzol-Methanol wiedergegeben.

In Abb. 3 ist für die Systeme der Abb. 1 die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Gelphase gegen die der koexistenten Flüssigkeitsphase aufgetragen. Wenn durch die Quellung die Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht geändert wird, so resultiert eine unter 45° geneigte

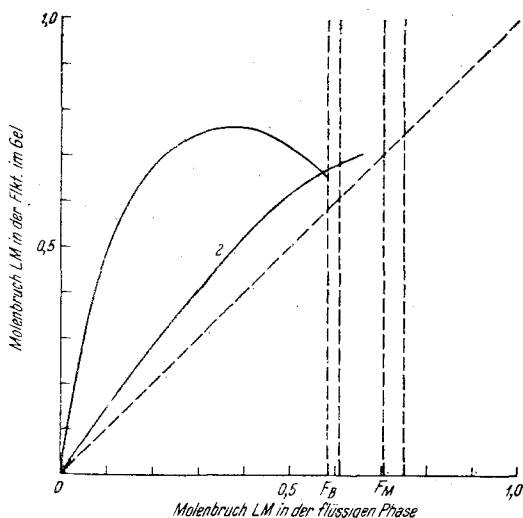


Abb. 5.

Gerade. Wie man sieht, trifft dies bei den Gemischen 2, 3, 4, 5 für den ganzen Mischungsbereich zu; dagegen gilt dies bei Benzol-Methanol (und auch Toluol-Methanol) nur für lösungsmittelreiche Gemische, während bei lösungsmittelärmeren das Lösungsmittel im Gel angereichert wird.

Die Ergebnisse für die verschieden stark vernetzten Polystyrole III, IV, V in Benzol-Methanol liegen innerhalb der Versuchsfehler auf einer Kurve.

Abb. 4 gibt die zu Abb. 1 analogen Messungen an unvernetzten Polystyrolen I und II in Benzol-Methanol(1) und Methyläthylketon-Methanol(2) wieder. Als Grenzen der Meßbereiche sind auf der Abszisse die Fällungskonzentrationen eingezeichnet, d.h. diejenigen Zusammensetzungen der Lösungen, bei denen jeweils, von höherem Lösungsmittelgehalt kommend, durch Fällungsmittelzusatz zuerst eine Trübung, also eine zweite Phase, auftritt. Diese Fällungszusammensetzung hängt von

der Kettenlänge und Konzentration des gelösten Polymeren ab. Ein-gezeichnet sind für jedes Gemisch zwei Extremwerte (Polystyrol I, 2 g/l und Polystyrol II, 0,5 g/l). F_b bezieht sich auf die Benzol-, F_m auf die Methyläthylketonlösung.

In Abb. 5 sind schließlich die Gleichgewichtszusammensetzungen für die Systeme der Abb. 4 angegeben.

Als Hauptergebnis unserer Messungen ist anzusehen, daß eine spezifisch bevorzugte Aufnahme des Lösungsmittels bei dem Verhalten der Polystyrole gegenüber Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen eine viel geringere Rolle spielt, als man bisher anzunehmen geneigt war.

Eine genauere Diskussion unserer Versuchsergebnisse soll später in größerem Rahmen erfolgen.