

Überschuß Phenol in N-freie Endprodukte übergehen, in denen die Phenolkomplexe durch Methylenbrücken verknüpft sind, wird auch durch die neuen Ergebnisse bestätigt. Unsere Versuche lassen aber auch eine gewisse Analogie im Verhalten der Poly-(oxy-benzyl)-äther, den Zwischenprodukten der Resolhärtung, und dem der Poly-(oxy-benzyl)-amine, den Zwischenprodukten der Hexahärtung, erkennen. Di-(oxy-benzyl)-äther liefern beim Erhitzen für sich Diphenylmethanverbindungen, Phenolaldehyde, methylierte Phenole, Diphenyläthane und Chinonmethide.⁶ Di- und Tri-benzylamin⁷ geben bei der thermischen Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak Toluol, Di-benzyl, Stilben und Lophin⁷ (2,4,5-Triphenyl-imidazol⁸).

Die Ursache der Verharzung von Resolen und die der Bildung von Harzen aus Phenolen und Hexa liegt demnach im besonderen chemischen Charakter der Phenolalkohole bzw. Oxy-benzylamine. Diese Auffassung wollen wir durch zusätzliches Studium des Verhaltens von Oxy-benzylaminen noch experimentell begründen.

Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach, H. Preußler und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Über die Bildung inhomogener Mischpolymerisate aus Styrol und p-Divinylbenzol und über ihre Wachstumsfähigkeit in Styrol wurde schon berichtet.¹ Wir haben weitere Versuche über den Wachstumsvorgang ausgeführt.

Als „Keime“ wurden Stücke von ohne Peroxydzusatz rein thermisch erhaltenen inhomogenen Styrol-p-Divinylbenzolz-mischpolymerisaten verwendet. Alle Wachstumsversuche, außer jenen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit, wurden bei

⁶ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

⁷ L. Brunner, Liebigs Ann. Chem. **151**, 133 (1869).

⁸ Beilstein, 4. Aufl., Bd. XXIII, S. 318.

¹ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. **78**, 293 (1948). — Inzwischen haben wir noch von folgenden, in der ersten Mitteilung nicht zitierten Arbeiten Kenntnis erhalten, die sich mit dem gleichen Gegenstand befassen: John W. Zemba und Gerald H. Coleman, U. S.-Patent 2311615 (16. Febr. 1943). — Edgar C. Britton, Gerald H. Coleman und John W. Zemba, U. S.-Patent 2331263 (5. Okt. 1943). — Edgar C. Britton, Harry Borden Marshall und Walter J. le Fèvre, U. S.-Patent 2341175 (8. Febr. 1944). — R. F. Dumbrook, India Rubber World, Nov. 1947 et seq. (Auszug von G. S. Whitby). — Technical Data Bulletin, Exp. Monomer Q-302.4 (Divinylbenzene). The Dow Chemical Company.

20° C ausgeführt. Es wurde für möglichst weitgehenden Sauerstoffausschluß gesorgt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. *Die Geschwindigkeit* des Wachstums wurde durch Einbringen des Keimes mit dem Styrol in ein Dilatometer und Messung der Volumskontraktion des Styrols bestimmt. Das Wachstum nimmt am Anfang mit der Zeit zu, verläuft dann mit einigermaßen konstanter Geschwindigkeit, die schließlich wieder abnimmt, aber auch nach sehr langer Zeit (40 Tage, Zunahme des Keimgewichtes auf das 160fache) nicht Null wird. Der Verlauf war in vielen Fällen ziemlich stetig, zeigte aber doch in anderen Fällen große Schwankungen, z. B. bei einer Probe innerhalb von 20 Stunden einen Abfall auf etwa ein Fünftel des Wertes mit darauf folgendem Wiederanstieg. Daher kann auch die Temperaturabhängigkeit des Wachstums, selbst durch Messung mit ein und derselben Probe bei verschiedenen Temperaturen, nicht sehr genau bestimmt werden. Zwischen 13 und 30° C beträgt der Temperaturkoeffizient im Mittel aus vielen Versuchen etwa 5,6 für 10°, ist also größer als der der homogenen, thermischen Polymerisation.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit in dem Styrolvolumen, das der wachsende Keim durch Quellung aufnimmt, ist bis zu 1000mal größer als ohne Keim.

Das Wachstum erfolgt sowohl an der äußeren Oberfläche des Keimes als auch im Inneren. Besonders augenfällig gemacht wurde das „innere“ Wachstum z. B. dadurch, daß eine um den Keim befestigte, dünne Platindrahtschlinge nicht überwachsen, sondern durch den Wachstumsvorgang zerrissen wurde. Auch Sprengung des Glasgefäßes durch das wachsende Polymere wurde gelegentlich beobachtet. Von Keimen, die aus der gleichen Probe stammen, wachsen im allgemeinen die locker gebauten rascher als die kompakten.

2. *Temperaturbeständigkeit.* Die Wachstumsfähigkeit bleibt erhalten, wenn die Keime vor dem Wachstumsversuch mit flüssiger Luft gekühlt, durch elf Tage auf 100° C, durch drei Tage auf 150° C oder 20 Stunden auf 260° C erhitzt wurden.

3. *Verzögerung* des Wachstums. $8,66 \cdot 10^{-5}$ Mole Chloranil pro Mol Styrol verhinderten das Wachstum des Keimes während sieben Tagen völlig; mit $4,33 \cdot 10^{-5}$ Molen Chloranil trat in der gleichen Zeit eine Gewichtszunahme des Keimes um 1%, mit $2,20 \cdot 10^{-5}$ Molen Chloranil eine solche um 24% ein. Die Keime wurden dann aus der Chloranillösung entfernt, ausgewaschen und in reines Styrol gebracht. Sie wuchsen dann normal; z. B. zeigte der bei Gegenwart von Chloranil nicht gewachsene Keim eine Gewichtszunahme von 14% in der Stunde.

$8,54 \cdot 10^{-5}$ Mole Chrysenchinon pro Mol Styrol verhindern das Wachstum des Keimes ebenfalls völlig. Nach Zerstörung des Chrysenchinons durch UV-Bestrahlung erfolgte normales Wachstum. Azobenzol ist

ebenfalls ein wirksamer Verzögerer und auch Benzoylperoxyd scheint die Wachstumsgeschwindigkeit etwas herabzusetzen.

4. *Wachstum in anderen Monomeren.* Kein meßbares Wachstum erfolgt in α -Methylstyrol, in Vinylidenchlorid (mit und ohne Peroxyd), Vinylchlorid und in reinem Vinylacetat, das auch in homogener Phase unter diesen Bedingungen nicht polymerisiert. Dagegen wachsen die Keime in p-Chlorstyrol, in Styrol-Vinylidenchloridgemischen (und zwar mit steigendem Vinylidenchloridgehalt immer langsamer), in Methylmethacrylat (mit und ohne Benzoylperoxyd) und in Vinylacetat bei Zusatz von Benzoylperoxyd, wobei das Vinylacetat auch in homogener Phase polymerisiert.

Das Verhalten gegen Verzögerer sowie besonders das in Vinylacetat läßt den Schluß zu, daß die Primärreaktion des Wachstums in der Hauptsache nicht im Keim, sondern im Monomeren erfolgt. Die große Geschwindigkeit des Wachstums wäre dann dadurch zu erklären, daß für eine wachsende Kette, die mit einer Doppelbindung des Keims reagiert hat, die Abbruchwahrscheinlichkeit (Reaktion mit einer zweiten wachsenden Kette) durch die inhomogene Struktur des Keimes sehr klein geworden ist.