

Über die Verbrennungswärme von Polystyrolen.

Von

J. W. Breitenbach und **J. Derkosch**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 21. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Über die Verbrennungswärmen von Polystyrolen liegen schon einige Angaben vor^{1, 2}. Diese reichen aber nicht aus zur Beantwortung der Frage, ob die bei verschiedener Polymerisationstemperatur erhaltenen Produkte sich in ihrer Verbrennungswärme unterscheiden. Die Möglichkeit struktureller Unterschiede zwischen Polymerisaten, die bei verschiedener Temperatur gebildet wurden, wurde ja verschiedentlich^{3, 4} diskutiert und es schien möglich, daß solche Unterschiede, falls sie vorhanden sind, auch einen verschiedenen Energieinhalt bewirken.

Weiters ist es bekannt, daß Polystyrol außer in der normalen Form auch in einer inhomogenen Form (blumenkohllartig, pop-corn, usw.) auftreten kann^{5, 6}. Ihre Bildung ist zwar an das Vorhandensein geringer Mengen einer Divinylverbindung bei der Polymerisation gebunden, durch die bemerkenswerte Wachstumsfähigkeit⁷ der inhomogenen Polymerisate in reinem Styrol kann man es aber erreichen, daß man Produkte erhält, die praktisch reines Polystyrol sind. Die Verbrennungswärme dieser Polymerisate muß daher eventuell vorhandene Unterschiede im Energiegehalt gegen die normalen Polystyrole wiedergeben. —

¹ *W. v. Luschnisky*, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 384 (1938).

² *D. E. Roberts*, *W. W. Walton* und *R. S. Jessup*, J. Polymer Sci. **2**, 420 (1947).

³ *M. L. Huggins*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1991 (1944).

⁴ *H. Mark*, Analyt. Chem. **20**, 104 (1948).

⁵ *H. Staudinger* und *E. Husemann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1628 (1935).

⁶ *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **78**, 293 (1948).

⁷ *J. W. Breitenbach*, *H. Preußler* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **80**, 150 (1949).

Die normalen Polymerisate wurden aus reinem Styrol ohne jeden Zusatz durch Polymerisation bei verschiedener Temperatur hergestellt. Sie wurden nach der Polymerisation im Vak. von Monomeren befreit, in Methyläthylketon gelöst und mit Methanol ausgefällt und bei zirka 60° im Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was etwa eine Woche in Anspruch nahm. In Tabelle 1 sind alle Angaben bezüglich dieser Polymerisate zusammengestellt.

Tabelle 1. Polystyrole.

Probe ⁸	Polymerisations- temperatur in °C	Polymerisations- dauer in Stunden	Polymerisations- umsatz in %	Grundviskosität in Toluol [η]	Mittleres Molgewicht osmotisch
1	60	158	15,8	0,319	649000
2	100	6,75	14,6	0,147	240000
3	140	0,5	19,0	0,091	146000
4	140	7	fast 100	—	—

Das zur Messung der Verbrennungswärme verwendete inhomogene Polymerisat, im folgenden mit der Nummer 5 bezeichnet, wurde auf folgende Weise gewonnen. Zuerst wurde Styrol mit einem Zusatz von 2,18% p-Divinylbenzol bei 100° unter Luftausschluß und ohne Peroxydzusatz polymerisiert. 0,0298 g dieses Polymeren wurden dann in reines Styrol eingebracht, wo es bei 20° wieder unter Luft- und Peroxydausschluß in 11 Tagen ein Gewicht von 2,308 g erreichte. Es hatte also sein 76,5faches Gewicht an Monostyrol angelagert. Die mittlere p-Divinylbenzolgehalt der zur Verbrennung gelangten Probe betrug daher 0,028%; infolge der langen Wachstumsdauer kann man annehmen, daß es praktisch keine freien p-Divinylbenzoldoppelbindungen mehr enthält. Es ist daher sicher zum energetischen Vergleich mit reinem Polystyrol in dem eingangs erwähnten Sinne geeignet. Das inhomogene Polymerisat war in den Polystyrollösungsmitteln unlöslich und quoll in Styrol auf sein 3,44faches Gewicht.

Die Durchführung der Verbrennung geschah in der gleichen Apparatur und in derselben Weise, die wir schon an anderer Stelle⁹ ausführlich beschrieben haben. Es sei nur bemerkt, daß das inhomogene Polymerisat mit dem Wasserwert I, die normalen Polymerisate mit dem Wasserwert II bestimmt wurden.

Infolge seiner sperrigen Struktur läßt sich das inhomogene Polymerisat nicht so gut zu einer Pille pressen wie die normalen und es trat mitunter unvollständige Verbrennung auf, da Teile der Pille weggeschleudert wurden; solche Messungen wurden verworfen.

Die Ergebnisse der Messungen und ihrer Auswertung sind in Tabelle 2 und 3 enthalten.

Es zeigt sich, daß in dem untersuchten Bereich die Verbrennungsenthalpie der normalen Polymerisate *unabhängig von der Polymerisations-*

⁸ Die Proben waren die gleichen, die von J. W. Breitenbach und H. P. Frank [Mh. Chem. 81, 570 (1950)] für osmotische und Viskositätsmessungen verwendet wurden. Siehe dort auch die diesbezüglichen Angaben.

⁹ J. W. Breitenbach und J. Derkosch, Mh. Chem. 81, 689 (1950).

Tabelle 2. Verbrennungswärmen von Polystyrol.

Probe	Einwaage	ΔT	ΔT_{korr}	Verbrennungswärme pro Gramm	
					im Mittel
1	0,40942	1,6940	1,7065	9936,8	9940,4 \pm 4,8
	0,41240	1,7115	1,7230	9949,5	
	0,41397	1,7095	1,7220	9934,8	
2	0,41356	1,7100	1,7250	9932,6	9933,0 \pm 3,0
	0,41453	1,7185	1,7305	9928,0	
	0,41282	1,7100	1,7220	9938,5	
3	0,41340	1,7100	1,7250	9936,8	9935,6 \pm 1,2
	0,41180	1,7055	1,7175	9934,4	
4	0,41272	1,7125	1,7225	9933,2	9936,4 \pm 1,9
	0,41005	1,6970	1,7125	9939,6	
	0,41187	1,7070	1,7190	9939,8	
	0,41269	1,7115	1,7240	9933,0	
5	0,41813	1,7555	1,7585	9967,4	9953,6 \pm 7,4
	0,41891	1,7555	1,7585	9951,2	
	0,41745	1,7490	1,7520	9942,2	

Tabelle 3. Verbrennungsenergien und -enthalpien in kcal/Grundmol.

Probe	Verbrennungsenergie/Grundmol		Verbrennungs- enthalpie pro Grundmol ΔH°	Standard-Bildungs- enthalpie pro Grundmol $\Delta H^\circ_{\text{B}}$
	ΔU	korrigiert nach <i>Washburn</i> ΔU°		
1	— 1035,3	— 1034,4	— 1035,6	10,1
2	— 1034,5	— 1033,6	— 1034,8	9,3
3	— 1034,7	— 1033,8	— 1035,0	9,5
4	— 1034,8	— 1033,9	— 1035,1	9,6
5	— 1036,6	— 1035,7	— 1036,9	11,4

temperatur ist. Sie beträgt im Mittel — 1035,1 kcal/Grundmol¹⁰. Die Standardbildungsenthalpie des Polystyrols ist daher 9,6 kcal/Grundmol. Von den in der Literatur vorhandenen Werten stimmt der von *Luschinsky*¹ an einem bei 180° gebildeten, unfraktionierten Polymerisat gemessene ($\Delta U = -1034,8$ kcal) mit unseren Werten vollkommen überein. Dagegen liegen die von *Roberts*, *Walton* und *Jessup*² an zwei gereinigten technischen Polystyrolen gemessenen Werte um etwa 0,1% niedriger ($\Delta H^\circ = -1033,9$ kcal). Nun ist wohl die Meßgenauigkeit der amerikanischen Autoren größer als bei uns, es scheinen aber die von ihnen verbrannten Polystyrole nicht so gut definiert zu sein wie unsere Präparate.

¹⁰ Der im Handbuch der Katalyse, Bd. VII/1, S. 314, mitgeteilte ΔU -Wert von — 1025 kcal, der auf Messungen von *A. Maschin* beruht, ist aus unbekanntem Gründen zu niedrig und durch den hier bestimmten von — 1034,3 kcal zu ersetzen.

Die Frage, ob dieser Umstand für den geringen Unterschied verantwortlich ist, müssen wir vorderhand noch offen lassen.

Aus unseren Versuchen und der Standardverbrennungsenthalpie des Monostyrols² $\Delta H^\circ = -1050,38$ kcal ergibt sich die Standardpolymerisationsenthalpie

$$(C_8H_8)_{fl} = \frac{1}{n} (C_8H_8)_{n, fest}$$

bei 25° C und 1 Atm. zu $-15,3$ kcal.

Infolge der Unabhängigkeit des Energieinhaltes des Polystyrols von seiner Entstehungstemperatur ist die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsenthalpie durch die Differenz der Wärmekapazität von Mono- und Polystyrol gegeben. Nach *Roberts, Walton* und *Jessup*² ist bei 27,5° C die Molwärme des Styrols 43,5 cal/Mol.grad, die des Polystyrols 30,7 cal/Grundmol.grad. Darnach beträgt in der Nähe der Raumtemperatur die Polymerisationsenthalpie $-15300 - 12,8(25 - t)$ cal. Das heißt, selbst über einen Temperaturbereich von 10° ist ihre Änderung experimentell kaum nachweisbar. Die Polymerisationsenthalpie bei unvollständiger Polymerisation, also z. B. am Anfang der Polymerisation, ergibt sich mit der von *Roberts, Walton* und *Jessup* bestimmten Lösungsenthalpie des Polymeren in Monostyrol ($-0,86$ kcal/Grundmol) und mit unseren Enthalpiewerten zu $-16,2$ kcal pro Mol Umsatz. Die Kenntnis der spezifischen Wärme ermöglicht es damit anzugeben, welche Temperaturzunahme des Systems bei adiabatischem Polymerisationsverlauf stattfinden muß. Es ergibt sich bei 25° C für den Reaktionsbeginn eine Temperaturzunahme von 3,7° auf 1% Umsatz.

Die Verbrennungswärme des inhomogenen aufgewachsenen Polymerisates ist knapp außerhalb der Fehlergrenze höher als die der anderen Polystyrole. Die Bildung der inhomogenen Polymerisate ist energetisch ungünstiger als die der normalen Polymerisate. Dieses Ergebnis kann man aus dem Reaktionsmechanismus der inhomogenen Polymerisation, wie er sich aus den kinetischen Messungen ergeben hat⁷, ohne weiteres verstehen. Das Wachstum dieser inhomogenen Polymerisate in reinem Styrol erfolgt nämlich so, daß im flüssigen Styrol thermisch gestartete Ketten während ihres Wachstums mit einer am inhomogenen Polymerisat befindlichen Doppelbindung (die von einem mit seiner anderen Doppelbindung bei der Entstehung des inhomogenen Polymerisates in dieses eingebauten Divinylbenzol her stammt) reagiert und so selbst ein Bestandteil desselben wird.

Diese an das Gerüst des inhomogenen Polymerisates gebundene wachsende Kette lagert nun weiteres Monomeres an, und zwar sehr lange, da infolge der räumlichen Fixierung der wachsenden Kette die Abbruchreaktion mit einer zweiten wachsenden Kette sehr unwahrscheinlich geworden ist. Auch die eingelagerten Monomeren können aus dem

gleichen Grund nicht wie bei der normalen Polymerisation ihre energetisch günstigsten Stellungen einnehmen, und dieser Umstand wäre für den höheren Energieinhalt der aufgewachsenen Polymeren verantwortlich.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Verbrennungswärme von Polystyrolen, die bei 60, 100 und 140° C durch isotherme Polymerisation von reinem Styrol gebildet wurden, gemessen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist keine Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Polymerisationstemperatur vorhanden. Der Mittelwert für die Standardverbrennungsenthalpie beträgt $\Delta H^\circ = -1035,1$ kcal/Grundmol.

2. Für ein inhomogenes Polymerisat beträgt $\Delta H^\circ = -1036,9$ kcal/Grundmol.