

Thermogravimetrie von Styrol—Chloranilcopolymeren

Kurze Mitteilung

Von

András-Csaba Biro*, **Herbert Blaha** und **Johann Wolfgang Breitenbach**

Aus den Instituten für Physikalische und Anorganische Chemie
der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Oktober 1975)

Thermogravimetric Studies on Styrene—Chloranil Copolymers

The thermal decomposition of styrene-chloranil copolymers is investigated by dynamic thermogravimetry. The decomposition occurs at relatively low temperatures and is correlated to the chemical structure of the polymers.

Bei der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Chloranil entstehen unter geeigneten Bedingungen höhermolekulare Copolymere von Styrol und Chloranil¹. Durch Abbau dieser Copolymeren mit Bromwasserstoff in Eisessig—Benzol wurde gezeigt, daß die Chloranilbausteine zumindest zum Teil als Tetrachlorhydrochinonäther gebunden sind².

Neuere Versuche über die Reaktion von 1-Phenyläthylradikalen als Modell für das radikalische Ende der wachsenden Polystyrolkette mit Chloranil führten zu dem Ergebnis, daß diese Reaktion tatsächlich überwiegend unter Angriff des Radikals auf eine C=O-Bindung des Chloranils unter Übergang in das benzoide System erfolgt³.

Da über die Eigenschaften der Styrol—Chloranil-Copolymeren noch sehr wenig bekannt ist, schien es uns lohnend, ihre thermische Stabilität durch thermogravimetrische Messungen quantitativ zu bestimmen; schon früher wurde qualitativ eine leichtere thermische Zersetzbarkeit als diejenige von Polystyrol festgestellt.

Die Messungen wurden mit einem Mettler-Thermoanalyzer TA-1 durchgeführt. Das untersuchte Copolymere besaß einen Chlorgehalt

* Ständige Adresse: Fakultät f. ökonom. Wissenschaften, Universität, R-3400 Cluj-Napoca, R. S. Rumänien.

von 37,9%, ein mittleres Molekulargewicht von 10 800 (bestimmt mit Membran-Osmometer von Mechrolab) und eine Viskositätszahl von $10,9 \text{ ml g}^{-1}$ (in Toluol), ein Copolymermolekül bestand daher im Mittel aus 36 Styrol- und 29 Chloranilbausteinen. Es wurde auch die thermische Zersetzung von 4 Fraktionen dieses Polymeren im Molekulargewichtsbereich von 6800—15 300 gemessen, die aber durchaus mit dem Verhalten der unfraktionierten Probe übereinstimmte. Es werden daher

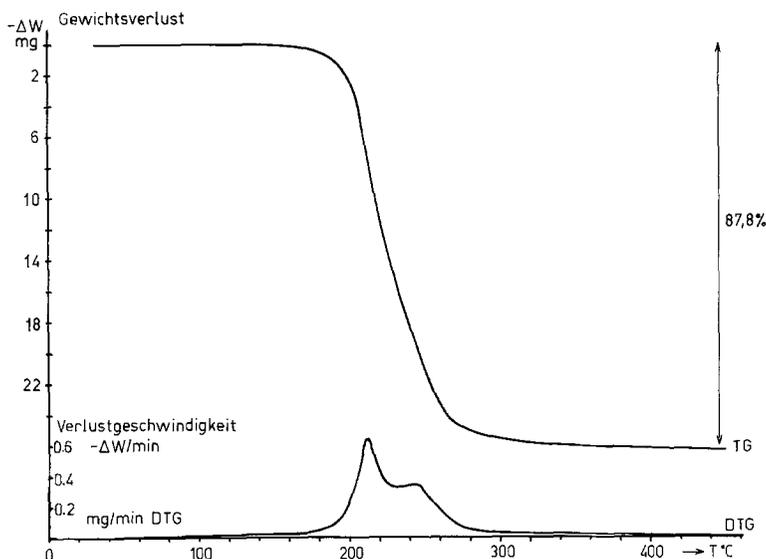


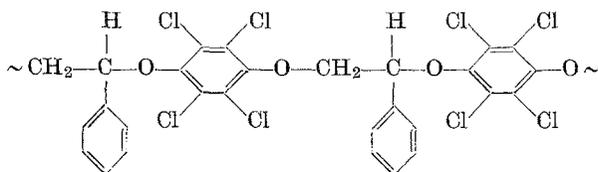
Abb. 1. Thermogravimetrische Analyse eines Styrol—Chloranilcopolymeren. Substanzgewicht 29,97 mg. Aufheizgeschwindigkeit bis 160 °C: 6 K/min; Aufheizgeschwindigkeit von 160 bis 450 °C: 1 K/min. Argonatmosphäre, Strömungsgeschwindigkeit $4,5 \text{ l h}^{-1}$ unter Normaldruck

hier nur die thermogravimetrische und differentialthermogravimetrische Kurve der unfraktionierten Probe mitgeteilt.

Ein Gewichtsverlust von 1% wird schon bei 172 °C erhalten, 10% bei 197°. Die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit wird bei etwa 210° erreicht, dort beträgt aber der Gewichtsverlust der Probe erst 28%. Dieser Umstand weist schon auf eine Zersetzung in zwei Stufen hin, die besonders im Differentialthermogramm deutlich erkennbar sind. Die zweite Stufe erreicht ihre Maximalgeschwindigkeit bei etwa 245° und klingt dann langsam bis zu einen Gewichtsverlust von 86 bis 89% bei 440 °C ab. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte für die fünf untersuchten Proben. Es verbleibt ein glänzend schwarzer Rückstand.

Der Zersetzungsverlauf unterscheidet sich charakteristisch von dem eines Polystyrols. Unter vergleichbaren Bedingungen (Polymerisationsgrad und Menge) erreicht dieses einen Gewichtsverlust von 1% erst zwischen 250 und 260°, von 10% bei 275 °C; die Zersetzung verläuft in *einer* Stufe, die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit wird bei 308° und einem Rückstand von 37% $\left[= 100 \left(\frac{1}{e} \right) \right]$ erreicht. Bei etwa 400° ist die Zersetzung praktisch vollständig und rückstandsfrei.

Die thermogravimetrische Charakterisierung der Styrol—Chloranilcopolymeren ist mit der früher vorgeschlagenen Struktur gut vereinbar; die erste Stufe entspricht danach der verhältnismäßig leichten Abspaltung von monomeren Styrol- und Chloranilbausteinen aus der Struktur



Über die Abbauvorgänge in der zweiten Stufe kann nichts ausgesagt werden; sie spielen sich aber zum größten Teil auch noch bei niedrigerer Temperatur ab, als die Zersetzung des Polystyrols, führen dann aber im Gegensatz zum Polystyrol zu einem nicht flüchtigen Verkohlungs-rückstand von 11 bis 14%.

Literatur

- ¹ J. W. Breitenbach und H. Schneider, Chem. Ber. **76**, 1088 (1943).
- ² J. W. Breitenbach und A. J. Renner, Canad. J. Res. **B 28**, 507 (1950).
- ³ J. W. Breitenbach, G. Gleixner und O. F. Olaj, Makromolek. Chem., Suppl. **1**, 177 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. J. W. Breitenbach
 Institut für Physikalische Chemie
 Universität Wien
 Währinger Straße 42
 A-1090 Wien
 Österreich