

## Polymerisationsversuche mit *p*-Isopropylstyrol, *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol und *p*-Äthynylstyrol

Von DIETRICH BRAUN und HANS-GEORG KEPPLER\*

(Eingegangen am 22. Januar 1963)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird über Polymerisationsversuche mit *p*-Isopropylstyrol, *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol und *p*-Äthynylstyrol berichtet. *p*-Isopropylstyrol und *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol sind leicht polymerisierbar; *p*-Äthynylstyrol zeigt eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung vernetzter Polymerer oder Copolymerer. Zur Berechnung der Copolymerisationsparameter für das System *p*-Isopropylstyrol/Styrol dienen UV-spektroskopische Analysen der Copolymerisate; für das Monomerenpaar *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol/Styrol werden die Copolymerisationsparameter aus den Bromgehalten der Copolymeren bestimmt.

### SUMMARY:

Investigations on the polymerization of *p*-isopropylstyrene, *p*-( $\beta$ -bromoethyl)styrene and *p*-ethynylstyrene are described. *p*-Isopropylstyrene and *p*-( $\beta$ -bromoethyl)styrene polymerize easily; *p*-ethynylstyrene has a pronounced tendency to form crosslinked polymers and copolymers. The copolymerization parameters of *p*-isopropylstyrene/styrene are evaluated by UV-spectroscopic analysis of copolymers. For *p*-( $\beta$ -bromoethyl)-styrene/styrene the copolymerization parameters are determined by bromine analyses of the copolymers.

### I. Einleitung

Über die Darstellung von *p*-Isopropylstyrol, *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol und *p*-Äthynylstyrol wurde bereits berichtet<sup>1)</sup>. Wir interessierten uns für die Polymerisationseigenschaften dieser Styrolerivate und besonders für ihr Verhalten bei der radikalischen Copolymerisation mit Styrol. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, Polymere in die Hand zu bekommen, die auf Grund ihrer *p*-ständigen Substituenten als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Pfropfcopolymerisaten oder vernetzten Polymeren geeignet sind.

Dafür waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Die Isopropylgruppen des Poly-*p*-isopropylstyrols sind in Analogie zur Oxydation von Cumol in Hydroperoxydgruppen überführbar, die polymerisationsauslösend

\*) Teil der Dissertation, T. H. Darmstadt 1962.

wirken. Makromolekulare Vinylverbindungen sind zugänglich, wenn aus Polymerisaten oder Copolymerisaten des *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrols Bromwasserstoff abgespalten wird. Die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppen dieser Polystyrolerivate ermöglicht dann Pfropfcopolymerisations- oder Vernetzungsreaktionen. Äthynylgruppen sind ähnlichen Reaktionen zugänglich, falls die Polymerisation des *p*-Äthynylstyrols ohne Beteiligung der Äthynylgruppen gelingt.

## II. Polymerisation und Copolymerisation von *p*-Isopropylstyrol

Die Polymerisation von *p*-Isopropylstyrol wurde bisher nur wenig untersucht. MALLACK<sup>2)</sup> *et al.* führten Substanzpolymerisationen bei 60°C mit Azodiisobutyronitril als Initiator aus. Auch für unsere Zwecke war die Polymerisation in Substanz am günstigsten. Das Monomere wurde für sich allein oder zusammen mit Styrol bei 50°C unter Stickstoff polymerisiert. Als Initiator diente Azodiisobutyronitril. Bei den zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter vorgesehenen Proben wurde ein Umsatz von 10% nicht überschritten.

Die Geschwindigkeiten der radikalischen Homopolymerisation von Styrol bzw. *p*-Isopropylstyrol sind bei vergleichbaren Bedingungen praktisch gleich. Das Löslichkeitsverhalten der Homopolymeren aus *p*-Isopropylstyrol und der Copolymeren in organischen Lösungsmitteln entspricht dem des Polystyrols. Die Viskositätszahlen der Poly-*p*-isopropylstyrole sind kleiner als die von Polystyrolen, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden. Die  $Z_{\eta}$ -Werte der Copolymeren liegen entsprechend ihrer Zusammensetzung zwischen den Werten für die Homopolymerisate (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Extinktionskoeffizienten, Molenbrüche Styrol und Viskositätszahlen von Copolymerisaten aus Styrol und *p*-Isopropylstyrol (radikalische Copolymerisation in Substanz mit 0,1 Mol-% Azodiisobutyronitril bei 50°C)

Nr.	k (l/g·cm) <sup>a)</sup> bei 273 m $\mu$	Molenbruch Styrol		$Z_{\eta}$ (l/g)
		im Monomeren	im Copolymeren	
1	0,40	1	1	0,1655
2	0,74	0,875	0,890	0,123
3	0,931	0,800	0,827	—
4	1,021	0,750	0,795	—
5	1,264	0,666	0,700	—
6	1,654	0,500	0,545	0,106
7	1,886	0,333	0,445	—
8	2,08	0,250	0,339	0,094
9	2,73	0	0	0,063

a) Bedeutung von k s. im Text

Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymeren aus Styrol und *p*-Isopropylstyrol sind CH-Analysen ungeeignet. Es war aber zu erwarten, daß im UV-Spektrum eine Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Styrol- und *p*-Isopropylstyrol-Grundbausteine möglich ist. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sich die Extinktionskoeffizienten von Copolymerisaten additiv aus den Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Homopolymeren zusammensetzen. In der Literatur wurde auf dieser Basis z. B. die UV-spektroskopische Analyse von Copolymerisaten aus *p*-Bromstyrol und Styrol beschrieben<sup>3)</sup>. Als Grundlage der Bestimmung dienten die Extinktionskoeffizienten bei 273 m $\mu$ .

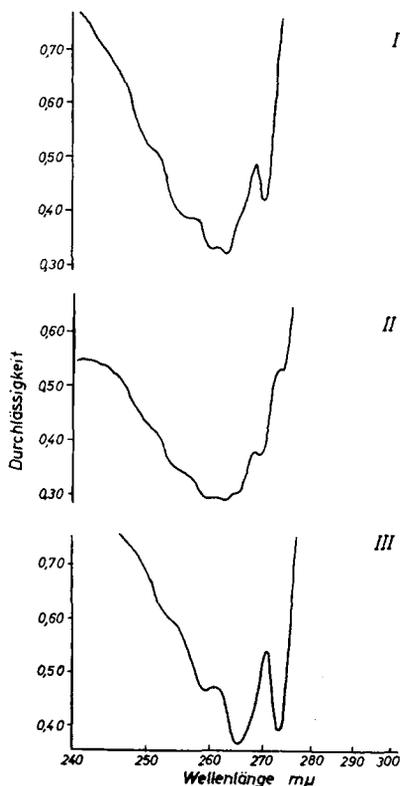


Abb. 1. UV-Spektren von Polystyrol (I),  $c = 0,257 \text{ g/l}$ ; einem Copolymerisat mit 71,3 Mol-% Styrol-Grundbausteinen (II),  $c = 0,224 \text{ g/l}$  und Poly-*p*-isopropylstyrol (III),  $c = 0,153 \text{ g/l}$ . (Lösungsmittel Chloroform, Schichtdicke 1 cm)

Zur Berechnung des Gehaltes an *p*-Isopropylstyrol-Grundbausteinen (in Gew.-%) wurde die allgemeine Extinktionsgleichung in folgende Beziehung umgeformt:

$$c_2^* = 100 \cdot \frac{k - k_1}{k_2 - k_1} \quad (1)$$

$c_2^*$ : Gew.-% *p*-Isopropylstyrol-Grundbausteine;  $k$ : Extinktionskoeffizient der Copolymerisate;  $k_1$ : Extinktionskoeffizient für Polystyrol;  $k_2$ : Extinktionskoeffizient für Poly-*p*-isopropylstyrol; für 273  $\mu$  ist  $k_1 = 0,4 \text{ l/g} \cdot \text{cm}$  und  $k_2 = 2,73 \text{ l/g} \cdot \text{cm}$ .

Abb. 1 zeigt die UV-Spektren von Polystyrol, Poly-*p*-isopropylstyrol und von einem Copolymerisat (71,3 Mol-% Styroleinheiten enthaltend). Man ersieht daraus, daß die Absorptionsmaxima der Homopolymeren bei 269 und 273  $\mu$  in den Copolymerisaten deutlich abgeschwächt sind.

### Die Copolymerisationsparameter

Mit Hilfe der UV-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzungen der Copolymeren und der vorgegebenen Molverhältnisse der Monomeren wurden die Copolymerisationsparameter nach dem Verfahren von FINEMAN und ROSS<sup>4)</sup> bestimmt. Grundlage dieser Bestimmung ist die allgemeine Copolymerisationsgleichung, in der die Parameter als Quotienten jeweils zweier einander zugeordneter Geschwindigkeitskonstanten auftreten:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} = \frac{m_1}{m_2} \quad (2)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Hierin bedeuten:

$[M_1], [M_2]$ : molare Konzentration der Monomeren  $M_1, M_2$  im Monomergemisch;

$m_1, m_2$ : molare Konzentration der Komponenten im Copolymeren;

$r_1, r_2$ : Copolymerisationsparameter;

$k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21}$ : Geschwindigkeitskonstanten.

Der erste Index der Geschwindigkeitskonstanten bezieht sich auf das radikalische Endglied der wachsenden Kette, der zweite auf das an dem jeweiligen Wachstumsschritt beteiligte Monomere.

Die graphische Auswertung dieser Beziehung liefert folgende Zahlenwerte für die Parameter:

$$r_1 = 1,11 \pm 0,01 \text{ für Styrol}$$

$$r_2 = 0,54 \pm 0,01 \text{ für } p\text{-Isopropylstyrol.}$$

Durch Einsetzen der Werte für  $r_1$  und  $r_2$  in Gl. (2) erhält man unmittelbar einen Ausdruck, der die Berechnung des Copolymerisationsdiagramms ermöglicht. Da man im Copolymerisationsdiagramm üblicherweise Relationen zwischen Molenbrüchen angibt, ist es zweckmäßig, Gl. (2) in eine neue Beziehung umzuformen, in der an Stelle von Molzahlen oder Molverhältnissen Molenbrüche auftreten:

$$m_1^* = \frac{r_1 \cdot (M_1^*)^2 + M_1^* \cdot (1 - M_1^*)}{(M_1^*)^2 \cdot (r_1 + r_2 - 2) + 2M_1^* \cdot (1 - r_2) + r_2} \quad (3)$$

$m_1^*$ : Molenbruch Styrol im Copolymeren

$M_1^*$ : Molenbruch Styrol im Monomeregemisch

Durch Differentiation geht Gl. (3) in die Beziehung (4) über:

$$\frac{dm_1^*}{dM_1^*} = \frac{r_2 - (M_1^*)^2 \cdot (2r_1 \cdot r_2 - r_1 - r_2) + 2M_1^* \cdot (r_1 \cdot r_2 - r_2)}{[(M_1^*)^2 \cdot (r_1 + r_2 - 2) + 2M_1^* \cdot (1 - r_2) + r_2]^2} \quad (4)$$

Daraus ist ein allgemein gültiges Charakteristikum der Kurve nach Gl. (3) ableitbar, das besagt, daß die Steigung in den Endpunkten ( $m_1^* = 0$ ;  $M_1^* = 0$  bzw.  $m_1^* = 1$ ;  $M_1^* = 1$ ) des Diagramms jeweils der Reziprokwert der Parameter  $r_1$  und  $r_2$  ist.

Für  $m_1^* = 0$ ;  $M_1^* = 0$  erhält man aus Gl. (4)

$$\frac{dm_1^*}{dM_1^*} = \frac{r_2}{r_2^2} = \frac{1}{r_2}$$

und für  $m_1^* = 1$ ;  $M_1^* = 1$

$$\frac{dm_1^*}{dM_1^*} = \frac{r_1}{r_1^2} = \frac{1}{r_1}$$

In der unmittelbaren Umgebung des Punktes 0/0 und des Punktes 1/1 im Copolymerisationsdiagramm kann die Kurve näherungsweise durch die Tangenten ersetzt werden, deren Steigungen als  $1/r_2$  bzw.  $1/r_1$  bekannt sind. Mit Hilfe der einfachen Tangentengleichungen ist das Verhältnis  $m_1^*/M_1^*$  für diese Bereiche leicht abschätzbar. So läßt sich, wenn z. B. aus experimentellen Gründen nur ein Teil (ausgehend vom Punkte 0/0 oder 1/1) des Copolymerisationsdiagramms bekannt ist, mittels einer Tangente durch den Punkt 0/0 bzw. 1/1  $1/r_2$  bzw.  $1/r_1$  bestimmen.

Aus dem Copolymerisationsdiagramm ist zu ersehen, daß bei relativ kleinen Styrolgehalten im Monomeregemisch der Gehalt an Styrolgrundbausteinen im Copolymeren jeweils etwas größer ist. Bei höheren Styrolgehalten wird der Unterschied immer geringer, und bei einem Sty-

Polymerisationsversuche mit *p*-substituierten Styrolen

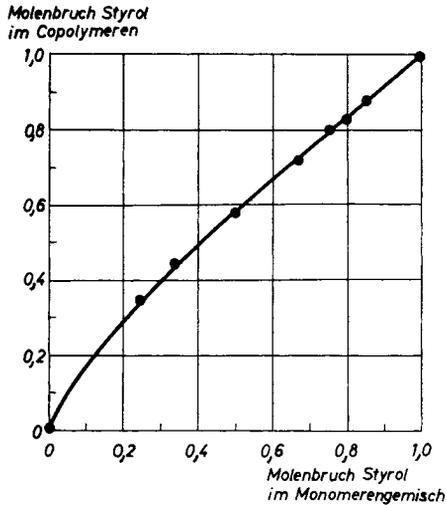


Abb. 2. Copolymerisationsdiagramm Styrol/*p*-Isopropylstyrol (radikalische Copolymerisation in Substanz bei 50 °C) Kurve berechnet mit  $r_1 = 1,11$ ;  $r_2 = 0,54$

● = experimentelle Daten

rolgehalt von 80–100 Mol.-% sind die beiden Molenbrüche  $M_1^*$  und  $m_1^*$  nahezu gleich; d.h. die Zusammensetzung der Copolymerisate ist in diesem Bereich von der Höhe des Umsatzes bei der Herstellung der Präparate praktisch unabhängig. Diese Feststellung ist von Nutzen, wenn es sich darum handelt, größere Mengen derartiger Copolymerisate herzustellen.

*Konzentrationsunabhängige Auswertung der UV-Spektren von Copolymerisaten*

Im Zusammenhang mit der UV-spektroskopischen Analyse von Copolymerisaten aus Styrol und *p*-Isopropylstyrol wurden Überlegungen angestellt, die Analyse der Copolymerisate dadurch zu vereinfachen, daß man auf die Kenntnis der Konzentration (in g/l) im Lösungsmittel verzichtet. Bei Serienanalysen kann dies von Vorteil sein, da dann das Einwiegen bestimmter Substanzmengen nicht nötig ist. Man legt dazu bei der Auswertung der UV-Spektren die Extinktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen zugrunde. Ausgangspunkt der Berechnung ist die auf beide Wellenlängen bezogene allgemeine Extinktionsgleichung (Schichtdicke  $d = 1$  cm):

$$-\log D_1 = c_1 \cdot k_1^1 + c_2 \cdot k_2^1 \quad (5)$$

$$-\log D_2 = c_1 \cdot k_1^2 + c_2 \cdot k_2^2 \quad (6)$$

Es bedeuten:

$D_1$ : Durchlässigkeit (%) bei der Wellenlänge  $\lambda_1$

$D_2$ : Durchlässigkeit (%) bei der Wellenlänge  $\lambda_2$

$c_1$ : Konzentration (g/l) an Grundbausteinen des Monomeren  $M_1$  im Copolymeren

$c_2$ : Konzentration (g/l) an Grundbausteinen des Monomeren  $M_2$  im Copolymeren

$k_1^1$ : Extinktionskoeffizient (l/g·cm) der Homopolymeren von  $M_1$  bei der Wellenlänge  $\lambda_1$

$k_1^2$ : Extinktionskoeffizient (l/g·cm) der Homopolymeren von  $M_1$  bei der Wellenlänge  $\lambda_2$

$k_2^1$ : Extinktionskoeffizient (l/g·cm) der Homopolymeren von  $M_2$  bei der Wellenlänge  $\lambda_1$

$k_2^2$ : Extinktionskoeffizient (l/g·cm) der Homopolymeren von  $M_2$  bei der Wellenlänge  $\lambda_2$

$c_1^*$ : Gew.-% Grundbausteine des Monomeren  $M_1$  im Copolymerisat.

Aus den Extinktionsgleichungen entstehen durch Zusammenfassung folgende Beziehungen:

$$c_1 = \frac{k_2^1 \cdot \log D_2 - k_2^2 \cdot \log D_1}{k_1^1 \cdot k_2^2 - k_1^2 \cdot k_2^1} \quad (7)$$

$$c_1^* = 100 \cdot \frac{k_2^1 \cdot \log D_2 - k_2^2 \cdot \log D_1}{\log D_2 (k_2^1 - k_1^1) + \log D_1 (k_1^2 - k_2^2)} \quad (8)$$

Weitere Umformung ergibt die endgültige Bestimmungsgleichung:

$$\frac{\log D_2}{\log D_1} = \frac{c_1^* (k_2^2 - k_1^2) - 100 \cdot k_2^2}{c_1^* (k_2^1 - k_1^1) - 100 \cdot k_2^1} \quad (9)$$

Gl. (9) gibt unmittelbar die Abhängigkeit zwischen  $\log D_2/\log D_1$  und  $c_1^*$  wieder. Mit den auf das jeweilige Copolymeren bezogenen Werten von  $k$  kann Gleichung (9) graphisch dargestellt werden und ermöglicht so eine rasche Auswertung der gemessenen Extinktionswerte.

Beispielsweise erhält man für die untersuchten Copolymerisate aus Styrol und *p*-Isopropylstyrol durch Einsetzen der betreffenden  $k$ -Werte in Gl. (9) die Bestimmungsgl. (10). Als geeignete Wellenlängen wurden 269  $\mu\mu$  und 273  $\mu\mu$  (in der allgemeinen Ableitung als  $\lambda_1$  bzw.  $\lambda_2$  bezeichnet) verwendet. Index 1 bezieht sich auf Styrol, Index 2 auf *p*-Isopropylstyrol.

$$\begin{aligned} k_1^1 &= 1,74 \text{ l/g} \cdot \text{cm}; & k_1^2 &= 0,4 \text{ l/g} \cdot \text{cm}; \\ k_2^1 &= 2,12 \text{ l/g} \cdot \text{cm}; & k_2^2 &= 2,73 \text{ l/g} \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

$$\frac{\log D_2}{\log D_1} = \frac{c_1^* \cdot 2,33 - 273}{c_1^* \cdot 0,38 - 212} \quad (10)$$

Die Brauchbarkeit von Gl. (10) wurde mit Hilfe von Copolymerisaten bekannter Zusammensetzung nachgeprüft. Nach Gl. (10) in der Dar-

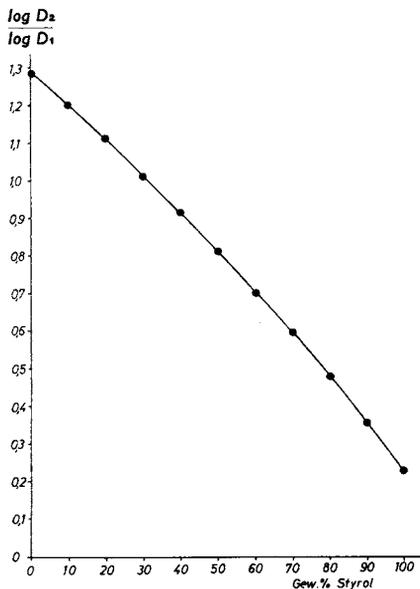


Abb. 3. Graphische Bestimmung der Zusammensetzung von Styrol/*p*-Isopropylstyrol-Copolymerisaten aus den Durchlässigkeiten bei 269 und 273  $\mu$ ; Kurve ber. nach Gl. (10)

stellung von Abb. 3 ergab sich z. B. für das Präparat Nr. 2 (Tab. 1) ein Gehalt von 85,0 Gew.-% Styrolgrundbausteinen, während bei Berücksichtigung der Konzentration bei der üblichen Auswertung die auf 273  $\mu$  bezogene Durchlässigkeit einem Styrolanteil von 85,25 Gew.-% = 89,0 Mol-% entsprach.

### III. Polymerisation und Copolymerisation von *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol

Die Polymerisation von *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol wurde in Substanz bei 50 °C mit Azodiisobutyronitril als Initiator untersucht. Bei der Homopolymerisation entstanden nur dann unvernetzte, lösliche Polymere, wenn die Umsätze *ca.* 25 % nicht überstiegen. Mit einem Zusatz von 0,1 Mol-% Azodiisobutyronitril wurde bei 50 °C nach einer Reaktionszeit von 40 Stunden ein in Benzol vollkommen lösliches Polymerisat in 24,5-proz. Ausbeute erhalten. Bei einer Reaktionszeit von 55 Stunden war das entstandene Polymere in Benzol nur noch quellbar. Ursache für dieses Verhalten dürften Kettenübertragungsreaktionen sein, an denen die Bromäthylreste beteiligt sind. Auf diese Weise läßt sich die Bildung vernetzter Produkte erklären; dies steht im Einklang mit der Feststellung von SCHONFELD und WALTCHER<sup>5)</sup>, daß Brommethylgruppen in bezug auf Kettenübertragungsreaktionen verhältnismäßig reaktionsfähig sind.

Die mit Styrol hergestellten Copolymerisate waren auch bei höheren Umsätzen völlig löslich. In den untersuchten Beispielen lagen die Umsätze zum Teil über 90 %. Bei den zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter verwendeten Substanzen wurde jedoch ein Umsatz von 10 % nicht überschritten.

Die Bestimmung des Einbauverhältnisses der beiden Monomeren in den Copolymeren ist bei diesem System einfach, da Bromanalysen in guter Genauigkeit ausgeführt werden können. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der Bromgehalte (in Gew.-%) und der Molenbrüche an *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol-Grundbausteinen für einige Copolymerisate.

Tab. 2. Bromgehalte und Molenbrüche an *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol in Copolymerisaten aus *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol und Styrol (radikalische Copolymerisation in Substanz bei 50 °C mit 0,1 Mol-% Azodiisobutyronitril)

Nr.	Gew.-% Brom im Copolymeren	Molenbruch <i>p</i> -( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol	
		im Monomerengemisch	im Copolymeren
11	37,6	1	1
12	33,0	0,788	0,767
13	27,1	0,568	0,503
14	13,2	0,198	0,209
15	10,5	0,141	0,159
16	8,1	0,109	0,118

### Die Copolymerisationsparameter

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte auch bei diesem Monomerenpaar nach der Methode von FINEMAN und ROSS<sup>4)</sup>. Folgende Zahlenwerte wurden ermittelt:

$$r_1 = 0,85 \pm 0,01 \text{ für Styrol}$$

$$r_2 = 0,79 \pm 0,01 \text{ für } p\text{-(}\beta\text{-Bromäthyl)-styrol}$$

Aus dem Copolymerisationsdiagramm geht hervor, daß die Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen in den Monomerengemischen und den entsprechenden Copolymeren relativ gering sind. Bei Styrolgehalten von 0 bis 60 Mol-% im Monomerengemisch ist der Styrolanteil im Copolymeren jeweils etwas höher; im Bereich von 60–100 Mol-% wird im Copolymeren etwas weniger Styrol eingebaut als dem Mischungsverhältnis der Monomeren entspricht (s. Abb. 4).

## Polymerisationsversuche mit *p*-substituierten Styrolen

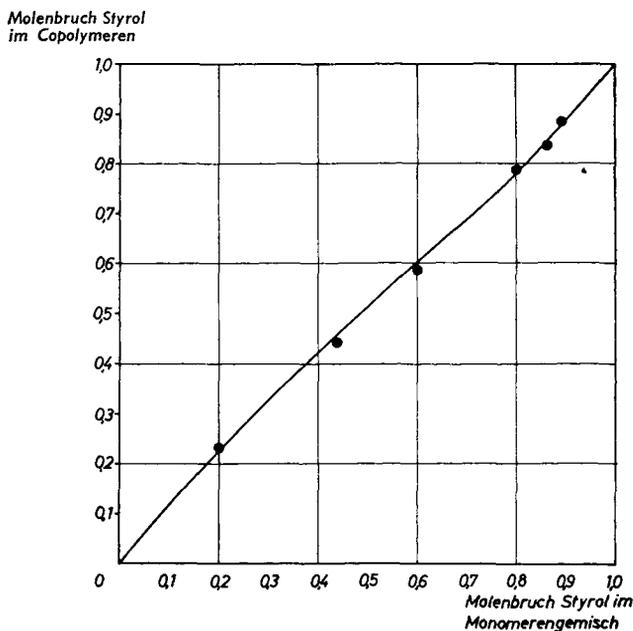


Abb. 4. Copolymerisationsdiagramm Styrol/*p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol (radikalische Copolymerisation in Substanz bei 50 °C), Kurve berechnet mit  $r_1 = 0,85$ ;  $r_2 = 0,79$   
● = experimentelle Daten

### IV. Polymerisationsversuche mit *p*-Äthynylstyrol

Die Polymerisation von *p*-Äthynylstyrol zu unvernetzten Substanzen gelingt nur, wenn die Äthynylgruppen an der Kettenwachstumsreaktion nicht beteiligt sind. Polymerisationsversuche mit Azodiisobutyronitril in Substanz bei 40 °C ergaben keine Polymerisation; bei 70 °C trat Polymerisation ein; das Reaktionsprodukt war jedoch vernetzt. Mit Styrol als Comonomerem waren die Ergebnisse entsprechend. Eine bei Zimmertemperatur ausgeführte Redoxpolymerisation (Eisen(II)-ammoniumsulfat  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})$  und Benzoylperoxyd) lieferte ein vernetztes Reaktionsprodukt. Bei geringen Umsätzen wurden lösliche Reaktionsprodukte erhalten, wenn die Polymerisation oder die Copolymerisation mit Styrol in ca. 10-proz. benzolischen Lösungen vorgenommen wurde. Dies gelang ebenfalls bei der durch UV-Bestrahlung initiierten Polymerisation in Substanz bei -10 °C. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen ist demgemäß die Polymerisation oder Copolymerisation des *p*-Äthynylstyrols in geringem Umfang möglich. Tab. 3 enthält eine Zusammenstellung der durchgeführten Versuche.

Tab. 3. Polymerisation von *p*-Äthynylstyrol (AST) und Copolymerisation mit Styrol (ST) (ADBN = Azodiisobutyronitril)

Nr.	AST (g)	ST (g)	ST/AST (Mol/Mol)	ADBN (mg)	Benzol (ml)	Temp. (°C)	Dauer (Stdh.)	Ausb. Gew.-%	Bemerkung
18	0,46	—	—	1	—	40	42	0	kein Umsatz
19	0,46	—	—	1	—	70	20	—	vernetzt
20	0,4	—	—	4,8	4	50	23	0	kein Umsatz
21	0,4	—	—	4,8	4	80	40	5	lösl. Polymeres
22	0,6	4,0	8,2/1	7,4	—	50	20	—	vernetzt
23	0,3	2,0	8,2/1	4	23	50	40	2,5	lösl. Polymeres
24	0,1	1,0	12,4/1	1*)	—	-10	15	7	lösl. Polymeres
				Redox- system**)					
25	1,0	—	—	—	—	20	24	—	vernetzt

\*) Mit UV-Licht bestrahlt.

\*\*\*) Eisen (II)-ammoniumsulfat und Benzoylperoxyd.

Aus Tab. 3 geht hervor, daß die Polymerisationseigenschaften des *p*-Äthynylstyrols durchaus ungünstig sind. Polystyrole mit *p*-ständigen Äthynylgruppen sind auf diese Weise nur in sehr kleinen Mengen zugänglich. Bei der Bildung vernetzter Polymerer muß eine Beteiligung der Äthynylgruppen an der Polymerisationsreaktion angenommen werden.

Das aus Versuch Nr. 24 (s. Tab. 3) erhaltene lösliche Copolymerisat wurde sorgfältig umgefällt und IR-spektroskopisch untersucht. Das Vorhandensein der Äthynylgruppe im Copolymeren ist an den Banden bei  $3,05 \mu = 3300 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $4,74 \mu = 2110 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig zu erkennen. Im Vergleich dazu treten im IR-Spektrum des Polystyrols an diesen Stellen keine Banden auf.

### Experimenteller Teil

#### 1. *p*-Isopropylstyrol<sup>1)</sup>:

Durch Umsetzung von Cuminaldehyd mit Methylmagnesiumjodid wurde Methyl-*p*-isopropyl-phenyl-carbinol ( $K_{p_{11}} = 123^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5139$ ) erhalten, das durch Dehydratisierung in *p*-Isopropylstyrol ( $K_{p_{12}} = 85^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5290$ ) überging; Ausbeute 83% d. Th.

#### 2. *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol<sup>1)</sup>:

Durch Umsetzung von  $\beta$ -Phenyläthylbromid mit Acetylchlorid wurde *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-acetophenon ( $K_{p_{0,2}} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5740$ ) erhalten, das durch Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF in Methyl-*p*-( $\beta$ -bromäthyl-phenyl)-carbinol ( $K_{p_{0,5}} = 139^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5645$ ) überging. Die Dehydratisierung dieses Carbinols lieferte *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol ( $K_{p_{0,35}} = 98^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5855$ ) in 81-proz. Ausbeute.

### 3. *p*-Äthynylstyrol<sup>1)</sup> :

Das durch Bromierung von *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol erhaltene *p*-( $\beta$ -Bromäthyl)-styrol-dibromid (Schmp. 60 °C) wurde mit äthanolischer Kalilauge dehydrobromiert, wobei *p*-Äthynylstyrol ( $K_{P_{10}} = 77$  °C;  $n_D^{20} = 1,5948$ ) in 53-proz. Ausbeute erhalten wurde.

#### *Polymerisation :*

Die Monomeren wurden in dickwandige Reagenzgläser mit Schliff unter Zusatz von Azodiisobutyronitril als Initiator eingewogen. Die mit einem auf den Schliff gesetzten Glas-hahn verschlossenen Gläser wurden durch wiederholtes Ausfrieren, Evakuieren, Auftauen und Spülen mit Stickstoff von Luft befreit. Zur Polymerisation wurden die Reagenzgläser in einen Thermostaten eingehängt. Zum Aus- und Umfällen wurden die Polymeren in Benzol aufgenommen (ca. 2-proz. Lösung) und in der 10fachen Menge Methanol ausgefällt.

#### *Viskositätsmessungen :*

Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte in Benzol mit einem OSTWALD-Viskosimeter (Kapillardurchmesser 3 mm) bei 20 °C.

#### *Spektren :*

Die UV-Spektren wurden in Chloroform mit einem Spektrecord 4000 A (Perkin-Elmer) aufgenommen.

<sup>1)</sup> D. BRAUN und H. KEPPLER, Mh. Chem. **94** (1963) 1250.

<sup>2)</sup> J. D. MATLACK, S. N. CHINAI, R. A. GUZZI und D. W. LEVI, J. Polymer Sci. **49** (1961) 533.

<sup>3)</sup> W. KERN und D. BRAUN, Makromolekulare Chem. **27** (1958) 23.

<sup>4)</sup> M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.

<sup>5)</sup> E. SCHONFELD und J. WALTCHER, J. Polymer Sci. **35** (1959) 536.