

Polymerisationsgleichgewichte abgewandelter α -Methylstyrole

Von HEINRICH HOPFF und HEINZ LÜSSI

Herrn Kollegen RUDOLF SIGNER zum 60. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 21. Januar 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Einige modifizierte α -Methylstyrole wurden hergestellt und mit Naphthalinnatrium polymerisiert. *m*- und *p*-substituierte α -Methylstyrole wie *p*-Isopropenyldiphenyl und β -Isopropenylnaphthalin verhalten sich wie das α -Methylstyrol selbst. Sie sind unterhalb ihrer Ceiling-Temperatur polymerisierbar, wobei sich Monomer-Polymergleichgewichte einstellen, die ausgemessen wurden. Aus diesen Messungen lassen sich die Polymerisationswärmen und die Polymerisationsentropien in bekannter Weise berechnen. Obwohl die Gleichgewichtslagen der einzelnen Monomeren eindeutig verschieden sind, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dies auf eine Änderung der Enthalpie oder der Entropie der Polymerisation zurückzuführen ist. *o*-substituierte α -Methylstyrole wie 2,4-Dimethyl- α -methylstyrol und α -Isopropenylnaphthalin konnten nicht polymerisiert werden. Offensichtlich erhöht *o*-Substitution die sterische Hinderung im Makromolekül außerordentlich. Das gleiche gilt für das 1,1-Diphenyläthylen.

SUMMARY:

Some modified α -methylstyrenes were prepared and polymerised with sodium naphthalene. *m*- and *p*-substituted α -methylstyrenes like *p*-isopropenyldiphenyl and β -isopropenylnaphthalene behave like α -methylstyrene. They polymerise below their ceiling temperature, giving monomer-polymer-equilibria, which were measured. Heats and entropies of polymerisation were calculated from these measurements, using known methods. While the equilibrium concentrations for the three monomers are clearly different, it could not be decided whether this is due to differences of the enthalpies or of the entropies of polymerisation. *o*-substituted α -methylstyrenes, like 2,4-dimethyl- α -methylstyrene and α -isopropenyl naphthalene could not be polymerised. Obviously *o*-substitution raises the steric hindrance in the macromolecules exceedingly. The same is valid for 1,1-diphenyl ethylene.

Bei einer Anzahl von Polymerisationen ist neben der Wachstumsreaktion die rückläufige Depolymerisationsreaktion wichtig, wie DAINTON und IVIN¹⁾ zeigen konnten. Solche Polymerisationsreaktionen enden mit der Einstellung eines Monomer-Polymer-Gleichgewichts, sofern keine Abbruch- oder Startreaktionen Störungen hervorrufen. Diese Bedingung ist bei den „lebenden“ Polymeren erfüllt²⁾, und WORSFOLD und BYWATER³⁾

konnten bei der Polymerisation von α -Methylstyrol mit Naphthalinnatrium die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren bei verschiedenen Temperaturen messen. Aus diesen Meßwerten ließen sich die Polymerisationswärme und die Polymerisationsentropie des α -Methylstyrols berechnen.

Es schien uns nun interessant, die Änderung, die Gleichgewicht, Enthalpie und Entropie der Polymerisation erfahren, zu verfolgen, wenn die Struktur des α -Methylstyrols modifiziert wird.

Darstellung der Monomeren

Zu diesem Zweck wurde eine Anzahl aromatischer Isopropenylverbindungen durch GRIGNARDreaktion aus den entsprechenden Ketonen und anschließender Wasserabspaltung hergestellt. Für die Darstellung des α -Isopropynaphthalins wurde mit Vorteil die Umsetzung der magnesiumorganischen Verbindung von α -Bromnaphthalin mit Aceton benützt. Wurde von α -Acetylnaphthalin und Methylmagnesiumjodid ausgegangen, enthielt das Endprodukt immer kleine Mengen des β -Isomeren, die sich in keiner Stufe entfernen ließen. Dagegen konnte das β -Isopropenyl-naphthalin ohne weiteres aus β -Acetylnaphthalin hergestellt werden, da in diesem Fall alle Stufen durch Umkristallisation gut zu reinigen waren. Ebenso wird das Diphenyläthylen zweckmäßig aus Acetophenon und Brombenzol hergestellt. Mit Benzophenon als Ausgangsmaterial erfolgt keine vollständige Umsetzung.

Wenn die Wasserabspaltung aus den tertiären Alkoholen durch wiederholte Destillation ohne Zusatz eines Katalysators nicht gelang, wurde mit Erfolg unter Zusatz von 0,5 % Kaliumbisulfat destilliert. Die Monomeren wurden durch Destillation und, bei kristallisierenden Verbindungen, durch Umkristallisation gereinigt. Zum Schluß wurden sie unter Stickstoff über Natriumkaliumlegierung destilliert.

Messung der Polymerisationsgleichgewichte

Im wesentlichen hielten wir uns an die Methode von WORSFOLD und BYWATER³⁾. Die Monomeren wurden in Ampullen, in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, durch Zusatz von Naphthalinnatrium polymerisiert. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden die Ampullen ca. 20 Stdn. in einem Kältethermostaten aufbewahrt. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,2$ °C. Die Temperatur wurde mit amtlich geeichten Thermometern mit $0,1$ °C-

Teilung kontrolliert. Der aktive Zustand der Polymeren wurde bei der Temperatur der Gleichgewichtseinstellung mit Luft abgebrochen.

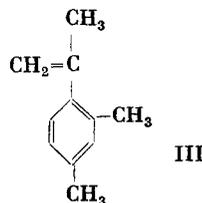
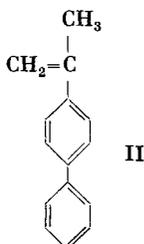
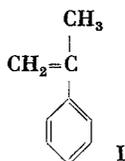
Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Monomeren wurde der Ampulleninhalt in einem Meßkolben mit peroxydfreiem reinem Glykoldimethyläther aufgefüllt. Das Gewicht g des verwendeten Polymerisationsansatzes wurde durch Wägen der Ampulle bestimmt. Die Menge n des darin vorhandenen Monomeren wurde durch Hydrieren eines Teils der Lösung aus dem Meßkolben in Gegenwart eines 5-prozentigen Palladium-Aktivkohle-Katalysators erhalten. Die Gleichgewichtskonzentration an Monomerem wurde errechnet nach

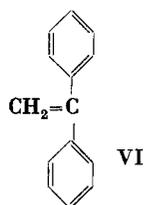
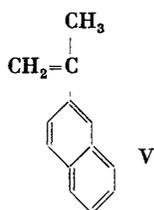
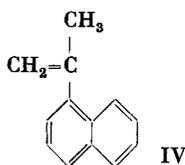
$$[M]_{Gl} = \frac{n d}{g}$$

d stellt genau genommen die Dichte des Polymerisationsansatzes bei der Einstelltemperatur des Gleichgewichts dar. Einfachheitshalber wurde statt dessen die Dichte des THF bei dieser Temperatur verwendet³⁾. Da dafür gesorgt wurde, daß die Konzentration an entstehendem Polymerem bei allen Versuchen mit einem bestimmten Monomeren gleich war, wird der entstehende Fehler zum größten Teil auf den errechneten Reaktionsentropiewert übertragen. Da die Polymerkonzentration im ungünstigsten Fall 80 g/l nicht überschritt, muß der entstehende Entropiefehler unter 0,1 cal/°K·Mol liegen. Das molare Verhältnis des verbrauchten Monomeren zur eingesetzten Natriummenge wurde bei allen Polymerisationen auf 150–200 gehalten. Dies entspricht nach SZWARC und Mitarbeitern⁴⁾ einem mittleren Polymerisationsgrad von 300 bis 400.

Diskussion der Resultate

Die folgenden Monomeren wurden untersucht: α -Methylstyrol (I), p -Isopropenyldiphenyl (II), 2,4-Dimethyl- α -methylstyrol (III), α -Isopropenylnaphthalin (IV), β -Isopropenylnaphthalin (V), Diphenyläthylen (VI).





Nur die Monomeren (I), (II) und (V) konnten mit Naphthalinnatrium polymerisiert werden. Die Substanzen (III), (IV) und (VI) zeigten zwischen 0° und -80°C auch nach 40 Stdn. keinerlei Anzeichen einer Polymerisation. Die Polymerisationsgleichgewichte der drei polymerisierbaren Monomeren wurden gemessen. Die Resultate sind in den Tab. 1–3 zusammengestellt. Die angegebenen Konzentrationen sind die Mittelwerte mehrerer Messungen. Die beigefügten Unsicherheiten entsprechen den Streuungen der Einzelmessungen um diese Mittelwerte.

Tab. 1. Gleichgewichtskonzentrationen des α -Methylstyrols

t ($^\circ\text{C}$)	$[\text{M}]_{\text{G1}}$ (Mol/l)
0,0	$0,778 \pm 0,012$
-10,2	$0,422 \pm 0,007$
-20,0	$0,227 \pm 0,002$
-30,0	$0,108 \pm 0,003$

Tab. 2. Gleichgewichtskonzentrationen des *p*-Isopropenyldiphenyls

t ($^\circ\text{C}$)	$[\text{M}]_{\text{G1}}$ (Mol/l)
0,0	$0,515 \pm 0,001$
-10,0	$0,284 \pm 0,004$
-20,0	$0,154 \pm 0,0025$
-30,0	$0,0788 \pm 0,0032$

Tab. 3. Gleichgewichtskonzentrationen des β -Isopropenylnaphthalins

t ($^\circ\text{C}$)	$[\text{M}]_{\text{G1}}$ (Mol/l)
+9,8	$0,476 \pm 0,017$
0,0	$0,284 \pm 0,004$
-10,0	$0,150 \pm 0,005$
-20,0	$0,0806 \pm 0,0031$

Die Gleichgewichtskonzentrationen sind mit der Polymerisationswärme und der Polymerisationsentropie durch folgende Gleichung verknüpft:

$$\ln [\text{M}]_{\text{G1}} = \frac{\Delta H_{\text{gs}}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_{\text{gs}}}{R} \quad (2)$$

Dabei bedeuten ΔH die Polymerisationswärme, ΔS die Polymerisationsentropie, R die Gaskonstante und T die Polymerisationstemperatur in

Grad KELVIN. Der Index ss hat die heute übliche Bedeutung, nämlich 1 m Monomerlösung und gelöstes Polymeres als Bezugszustand. Beim Auftragen von $\ln [M]_{Gl}$ gegen $1/T$ entstehen Geraden, deren Neigungen proportional den Polymerisationswärmern sind und deren Lagen von den Polymerisationsentropien abhängen (Abb. 1). Durch Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme auf Gleichung (2) und die Werte der Tab. 1–3 wurden die Polymerisationswärmern und -entropien berechnet. Sie sind zusammen mit den Ceiling-Temperaturen für 1 m Lösungen in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Polymerisationswärmern, -entropien und Ceiling-Temperaturen

Monomeres	ΔH_{ss} (kcal/Mol)	ΔS_{ss} (cal/°K·Mol)	$T_{c(ss)}$	
			(°K)	(°C)
α -Methylstyrol	-8,50	-30,6	277,4	+4,2
<i>p</i> -Isopropylidiphenyl	-8,11	-28,3	286,2	+13,1
β -Isopropenylnaphthalin ..	-8,65	-29,1	297,1	+23,9

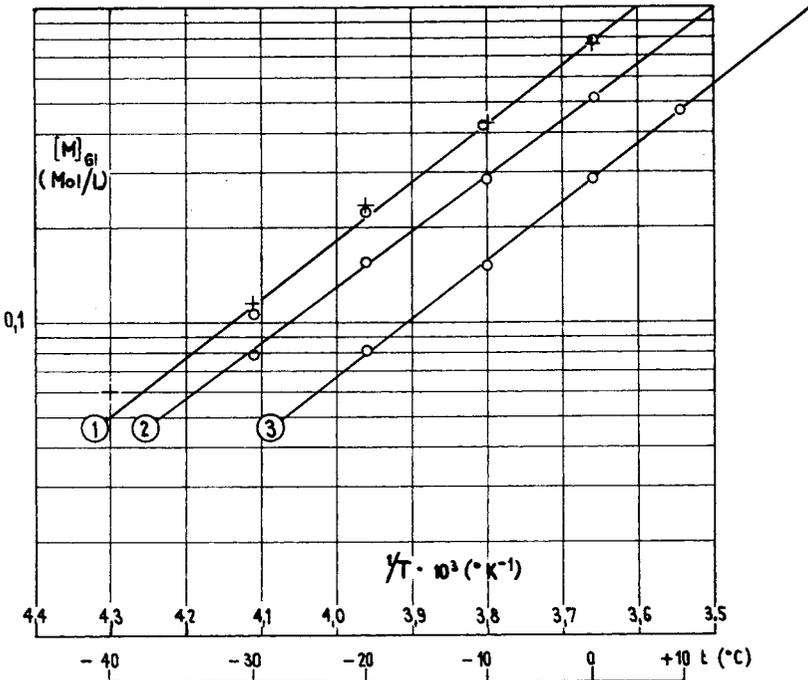


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der Monomeren
 +: α -Methylstyrol (Messungen von WORSFOLD und BYWATER); \circ : diese Arbeit;
 1: α -Methylstyrol; 2: *p*-Isopropenyldiphenyl; 3: β -Isopropenylnaphthalin

Bei α -Methylstyrol haben WORSFOLD und BYWATER³⁾ für $\Delta H_{ss} = -8,02$ kcal/Mol und für $\Delta S_{ss} = -28,75$ cal/°K · Mol bestimmt. Die Abweichungen von unseren Gleichgewichtskonzentrationswerten bewegen sich aber noch in der Größenordnung der von uns geschätzten Unsicherheit. Sie machen sich vor allem bei kleinen Konzentrationen, bei denen der relative Meßfehler größer wird, bemerkbar. Soweit dies aus der zitierten Arbeit hervorgeht, dürften die Unsicherheiten in beiden Arbeiten etwa gleich groß sein.

Die Polymerisierbarkeit der drei untersuchten Monomeren wächst in der Reihenfolge α -Methylstyrol – *p*-Isopropenyldiphenyl – β -Isopropenylnaphthalin. Dies zeigt sich eindeutig in der relativen Lage der Kurven und in der Ceiling-Temperatur. Letztere ist viel unempfindlicher gegen Meßfehler als die ΔH - und ΔS -Werte, obwohl sie mit diesen direkt verknüpft ist:

$$T_{c(ss)} = \frac{\Delta H_{ss}}{\Delta S_{ss}} \quad (3)$$

Es ist daher nicht möglich, die verschiedenen Lagen der Kurven eindeutig auf eine Änderung der Polymerisationswärme oder der Polymerisationsentropie oder beider zurückzuführen. In jedem Fall sind aber die Unterschiede so klein, daß sie schon durch verschiedene Solvataion der Monomeren und Polymeren zustande kommen könnten.

Bei den Versuchen mit *p*-Isopropenyldiphenyl, das in THF relativ schwer löslich ist, konnte die Existenz eines Tripelpunkts zwischen 0° und 20°C nachgewiesen werden. Bei dieser Temperatur stehen gelöstes Monomeres, kristallines Monomeres und aktives Hochpolymeres miteinander im Gleichgewicht. Oberhalb dieser Temperatur sind nur die einfachsten Oligomeren neben gelöstem und kristallinem Monomeren stabil, unterhalb dieser Temperatur ist das kristalline Monomere neben aktivem Polymerem unbeständig und verschwindet. Die genaue Lage des Tripelpunkts konnte nicht direkt bestimmt werden, da sich die Gleichgewichte in seiner unmittelbaren Nähe nur sehr langsam einstellen.

Weder das 2,4-Dimethyl- α -methylstyrol noch das α -Isopropenylnaphthalin konnten polymerisiert werden, obwohl beim Zusatz des Initiators stets die typische rote bis braunrote Farbe der Anionen auftrat. Beide Monomere stellen im Grunde genommen *o*-substituierte α -Methylstyrole dar. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß Einführung von *o*-Substituenten in den aromatischen Kern die schon beträchtliche sterische Hinderung im Poly- α -methylstyrol dermaßen erhöht, daß die Bildung solcher Polymerer thermodynamisch unmöglich wird. Diese Vorstellung

wird durch die Tatsache bestätigt, daß es unmöglich ist, solche Makromoleküle im Atomkalottenmodell nachzubilden. Mit anderen Worten müßte bei der Polymerisation dieser Monomeren soviel Energie zur Kompression der Atome und zur Deformation der Bindungen auf Kosten der Polymerisationswärme aufgewendet werden, daß letztere (und damit die Ceiling-Temperatur) sehr klein würden oder gar das Vorzeichen wechseln. In diesem Falle wäre aber unter Normaldruck die Polymerisation überhaupt thermodynamisch unmöglich. Erst wenn durch Anwendung hoher Drucke dem Monomeren diese Kompressionsenergie zugeführt wird, werden auch solche Polymerisationen möglich. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Diphenyläthylen, das, verglichen mit dem α -Methylstyrol, eine sperrigere zweite Phenylgruppe besitzt.

Experimenteller Teil

Monomere

α -Methylstyrol wurde von der FLUKA AG (BUCHS SG, Schweiz) bezogen und durch Destillation gereinigt.

Alle anderen Monomeren wurden durch GRIGNARDreaktionen mit entsprechenden Ketonen und anschließender Wasserabspaltung hergestellt. Da alle Darstellungen in ähnlicher Weise durchgeführt wurden, soll hier nur eine typische beschrieben werden.

Darstellung von β -Isopropenyl-naphthalin

In einem 2-l-Fünfhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen war, wurde eine Lösung von 1,2 Mol Methylmagnesiumjodid in üblicher Weise hergestellt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 170 g (1,0 Mol) Methyl- β -naphthylketon in 750 ccm trockenem Äther während 3 Stdn. zutropfen gelassen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde eine weitere Stde. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Magnesiumalkoholat abgenutscht. Das Carbinol wurde durch Eintragen des Alkoholats in eine Eis-Salzsäuremischung in Freiheit gesetzt, in Benzol aufgenommen, mit Wasser neutralgewaschen und durch Ausschütteln mit Natriumthiosulfatlösung von elementarem Jod befreit. Die benzol. Lösung wurde über wenig wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Dimethyl- β -naphthylcarbinol wurde im Wasserstrahlvak. destilliert (Sdp.₇: 130–140°C) und aus Petroläther umkristallisiert (Schmp.: 65°C) Ausb.: 160 g.

Durch kurzes Erhitzen des Carbinols auf 160–180°C und anschließende Destillation i. Wasserstrahlvak. konnte in vielen Fällen die Wasserabspaltung erzielt werden. Andernfalls wurde die Operation unter Zusatz von 0,5 Gew.-% fein pulv. Kaliumbisulfats wiederholt. Ausb.: ca. 80%. Das β -Isopropenyl-naphthalin wurde aus Methanol bis zum konst. Schmelzpunkt (Schmp.: 54°C) umkristallisiert und zum Schluß nochmals destilliert.

Lösungsmittel

Das Tetrahydrofuran (THF) wurde durch Erhitzen unter Rückfluß über Natriumdrähten von störenden Substanzen, vor allem Wasser und Peroxyden, befreit und anschlie-

Tab. 5. Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der dargestellten Monomeren

Monomeres	Schmp. (°C)	Sdp. (Torr) (°C)	n_D		Analyse	
			20°C	25°C	C	H
2,4-Dimethyl- α -methyl- styrol	—	74 (10)	1,5154	1,5128	Ber. 90,35 Gef. 90,33	9,65 9,74
<i>p</i> -Isopropenyldiphenyl .	115	127 (0,04)	—	—	Ber. 92,74 Gef. 92,72	7,26 7,40
α -Isopropenylnaphthalin	—	121 (10)	1,6096	1,6073	Ber. 92,81 Gef. 93,06	7,19 7,14
β -Isopropenylnaphthalin	54	136 (10)	—	—	Ber. 92,81 Gef. 92,67	7,19 7,09
1,1-Diphenyläthylen ...	—	134 (10)	1,6081	1,6057	Ber. 93,29 Gef. 93,37	6,71 6,85

End unter Stickstoff abdestilliert. Nötigenfalls wurden die Operationen mehrmals wiederholt, bis eine zugegebene Naphthalinnatriumlösung nicht mehr entfärbt wurde. Zum Schluß wurde das THF aus der Natriumkomplexlösung heraus unter Stickstoff in die Vorratsgefäße abdestilliert.

Naphthalinnatriumlösung

Die Naphthalinnatriumlösung wurde in üblicher Weise durch Eintragen von blanken Natriumschnitzeln in eine Lösung von 6,4 g Naphthalin in 250 ccm trockenem THF hergestellt. Der Natriumgehalt der Lösungen wurde durch Titration bestimmt. Er bewegte sich stets zwischen 0,18–0,20 Mol/l.

Durchführung der Polymerisationen

1 bis 3 g der Monomeren wurden in 20-ccm-Ampullen eingewogen. Die Ampullen wurden ausgezogen und mit Stickstoff gespült. Daraufhin wurde reines THF aus dem Vorratsgefäß zulaufen gelassen und nochmals kurz mit Stickstoff gespült. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde die Naphthalinnatriumlösung aus einer an das Vorratsgefäß angeschmolzenen Bürette zulaufen gelassen. Die ersten Tropfen des Initiators wurden stets entfärbt. Sobald die rote Farbe der Anionen bestehen blieb, wurden noch 0,2 ccm der Initiatorlösung zugesetzt, die Ampullen zugeschmolzen und in das Thermostatenbad gebracht. Nach ca. 20 Stdn. wurden die Ampullenspitzen aufgebrochen und durch Einperlenlassen von Luft mit einer Kapillare die aktiven Kettenenden abgetötet. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden die Ampullen im Thermostatenbad belassen. Die Ampullen wurden gewogen, ihr Inhalt je nach Bedarf in einen 20- bis 100-ccm-Meßkolben gegossen und die leeren Ampullen zurückgewogen. Die Meßkolben wurden mit reinem, trockenem Glykoldimethyläther aufgefüllt. Zur Hydrierung wurde so viel der Lösung aus den Meßkolben verwendet, daß stets 20 bis 40 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Das Vol. der Lösung wurde durch reines Lösungsmittel auf 20 ccm ergänzt. Als Katalysator dienten 40 mg 5-proz. Palladium auf Aktivkohle.

Polymerisationsgleichgewichte abgewandelter α -Methylstyrole

- 1) F. S. DAINTON und K. J. IVIN, *Nature* **162** (1948) 705.
- 2) M. SZWARC, *Nature* **178** (1956) 1168.
- 3) D. J. WORSFOLD und S. BYWATER, *J. Polymer Sci.* **26** (1957) 299.
- 4) R. WAACK, A. REMBAUM, J. D. COOMBES und M. SZWARC, *J. Amer. chem. Soc.* **79** (1957) 2026.