

4-14 Polymerisation von Styrol

Arbeitstechniken und Methoden: Perlpolymerisation

Chemikalien:

Styrol (40 g), Natriumdodecylsulfat (1 g), Divinylbenzol (10 g), Dibenzoylperoxid (0,5g)

Warnhinweise:

Styrol und Divinylbenzol sind Reizstoffe. Kurzzeitige Expositionen sind relativ unproblematisch. Langzeitexpositionen mit Styrol können aber auch in geringen Mengen zu neurologischen Störungen führen. Durch den intensiven Geruch besteht eine gute Warnwirkung. Styrol ist hinsichtlich der krebserzeugenden Eigenschaften von der Senatskommission der DFG in die Gruppe 5 eingestuft worden. In diese Gruppe werden krebserzeugende genotoxische Stoffe eingestuft, deren Wirkungsstärke so gering ist, dass bei Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte nicht mit einem Risiko zu rechnen ist. In die gleiche Gruppe ist übrigens auch Ethanol eingestuft.

Dibenzoylperoxid ist durch Schlag oder Reibung explosionsgefährlich und ist darüber hinaus im Sprengstoffgesetz namentlich aufgeführt. Die Substanz wird deshalb mit Wasser versetzt („phlegmatisiert“) in den Handel gebracht. In diesem Zustand ist sie sicher handhabbar. Verschiedene Stoffe können die Zersetzung stark beschleunigen. Die sich aus diesem Sachverhalt logisch ergebenden Vorsichtsmaßnahmen sind: Jede Verunreinigung mit anderen Stoffen vermeiden (sauberen Spatel zum Entnehmen verwenden!) und Flascheninhalt niemals austrocknen lassen. Das Benzoylperoxid hat eine schwache Reizwirkung und ist allergen.

Hinweise:

- Die Reaktion kann nicht unterbrochen werden! Die Dauer der Reaktion ist u.a. abhängig von der Qualität der Reagentien und deshalb schwer vorherzusagen. Starten Sie den Versuch spätestens zur Mittagszeit!
- Benzoylperoxid muss kühl aufbewahrt werden, weil es sonst allmählich verdirbt. Stellen Sie die Substanz deshalb sofort nach Gebrauch wieder in den Kühlschrank zurück!
- Käufliches Styrol ist mit geringen Mengen eines Stabilisators versetzt. Dieser verhindert, dass die hier durchzuführende Reaktion schon in der Vorratsflasche von selbst spontan abläuft. Durch die Menge des zugegebenen Dibenzoylperoxids wird dieser Effekt überspielt, weshalb das käufliche Styrol nicht vorher aufgereinigt werden muss. Um die ungewollte Polymerisationsneigung weiter zurückzudrängen werden auch Styrol und Divinylbenzol im Kühlschrank aufbewahrt.
- Natriumdodecylsulfat ist das Natriumsalz des Dodecyl-Monoesters der Schwefelsäure. Wie auch bei manch anderer Verbindung ist die Nomenklatur für diese Verbindung etwas nachlässig, was die o.a. Bezeichnung mit einschließt, die allerdings die gebräuchlichste ist. Weitere Bezeichnungen sind: Natriumdodecylhydrogensulfat, Dodecylsulfat Natriumsalz, Dodecylhydrogensulfat Natriumsalz, Schwefelsäuredodecylester Natriumsalz, Natriumlaurylsulfat, Laurylsulfat Natriumsalz, SDS (Sodium dodecyl sulfate). Derart vielfältige Namen lassen auf vielfältige Anwendung schließen. In der Tat handelt es sich um ein gebräuchliches Detergenz in Waschmitteln. Da Menschen mit empfindlicher Haut z.B. bei der Verwendung entsprechender Shampoos mit Reizungen reagieren können, wird es häufig von „Chemie=doof-Bio=super“-Enthusiasten angefeindet. Mehr Respekt sollten Sie vor der *inhalativen* Reizwirkung der trockenen reinen Substanz haben. Wenn Sie diese nämlich nicht in einem Abzug einwiegen, werden Sie schnell ein Kratzen im Hals verspüren, obwohl Sie mit dem Auge keine Stäube sehen können.

Ausführung:

Vermeiden Sie strikt, dass Styrol auf die Schlißflächen gelangt. Wenn es dort polymerisiert, sind die Schlißverbindungen häufig untrennbar miteinander verbacken. Verwenden Sie zum Einfüllen einen Trichter! Wischen Sie die Schlißflächen nach dem Einfüllen mit einem Zellstoffstück trocken! Fetten Sie danach alle Schlißverbindungen - und zwar in diesem besonderen Fall nicht zu sparsam. Noch besser ist es, wenn Sie zusätzlich Teflon-Manschetten für die Schliße verwenden. Diese Manschetten sind teuer! Sie werden wieder verwendet! Wenden Sie sich an die Assistenten!

Das polymerisierte Styrol kann leider auch sehr fest auf Teflon haften. Verwenden Sie nur Magnetrührkerne mit glatter Oberfläche! Sie können versuchen, den Kern **dünn** mit Schlißfett einzureiben, müssen dazu aber aufpassen, dass Sie ein nicht wasserlösliches Schlißfett erwischen! Im schlimmsten Fall ist der Rührfisch nach dem Versuch so groß, dass Sie ihn nicht mehr aus dem Kolben herausbekommen!

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer¹ und dem **großen** (!) Magnetrührkern werden 200 ml Wasser und 1 g Natriumdodecylsulfat gegeben und unter Rühren bis auf ca. 90 °C erwärmt. (Der dritte Kolbenhals wird mit einem Stopfen verschlossen, der entweder auch mit einer Teflonmanschette vor dem Festbacken geschützt ist oder - noch besser: Selbst aus Kunststoff besteht. Kunststoffstopfen passender Größe können Sie bei den Assistenten ausleihen.) In die heiße Lösung werden nacheinander 40 g Styrol, 10 g Divinylbenzol und 0,5 g Dibenzoylperoxid gegeben.

Ab jetzt kommt es darauf an, so schnell wie möglich zu rühren, damit Sie eine möglichst fein verteilte Emulsion erhalten! Wenn Sie keine Emulsion erhalten, brauchen Sie später einen Hammer, um durch Zerschlagen des Kolbens wenigstens den Magnetrührkern retten zu können!

Regeln Sie die Beheizung in einer Weise, dass sich die Mischung dicht unter dem Siedepunkt befindet oder nur schwach aufsieht. (Bei zu niedriger Temperatur dauert die Reaktion länger, bei zu kräftigem Sieden schäumt die Mischung zu sehr auf.)

Beobachten Sie, wann das Produkt fest wird!

Das Festwerden ist ein sehr plötzlicher Vorgang. Rechnen Sie damit, dass die Mischung in diesem Augenblick ihr Verhalten ändert. Möglich sind: Stärkeres Aufschäumen, verbunden mit einem Hochsteigen der Substanz², Zusammenbacken zu größeren Brocken (was ziemlich schlecht ist und was Sie durch starkes Rühren unterbinden müssen!). Wenn alles friedlich bleibt ändert sich auf jeden Fall die Transparenz: Die Mischung wird noch milchiger. Achten Sie auch auf das eintauchende Thermometer. Meist wird dort etwas Polymerisat angebacken, dessen Konsistenz Sie prüfen können. Wenn Sie das Thermometer dazu kurz aus der Apparatur herausnehmen wollen, dann achten Sie auch jetzt auf sauber bleibende Schlißflächen! Das Polystyrol verzeiht keine Fehler!

¹ Es wäre unfug, das Schlißthermometer zu verwenden, weil es die Temperatur irgendwo oberhalb der Reaktionsmischung messen würde. Es muss schon das einfache Laborthermometer sein, welches Sie mit der Schraubverbindung („Quickfit“) in die Apparatur einbauen.

² Wenn die Substanz hochsteigt oder Sie eine substanzhaltige Schaumkrone sehen, die nicht mehr durchgerührt wird, versuchen Sie, das wieder durchgerührt zu bekommen. Stellen Sie dazu sicher, dass der Kolben tief ins Bad eintaucht: Je größer die Nähe zur Heizplatte des Magnetrührers, desto kraftschlüssiger wird der Magnetrührkern angetrieben. Drehen Sie die Rührgeschwindigkeit auf NULL und regeln dann langsam wieder hoch: Häufig ist es nämlich so, dass die unter der Schaumkrone befindliche Lösung turbomäßig gerührt wird und die träge Schaumkrone dem nicht mehr folgen kann. Wird langsamer gerührt, wird diese wieder mit erfasst. Hilft das alles nichts, geben Sie durch den Kühler eine kleine Menge Wasser hinzu.

Da von der Mischung an dieser Stelle keine physiologischen Gefahren mehr ausgehen, können Sie etwas tun, was sonst im Labor strikt zu vermeiden ist: Eine Probe zwischen den Fingerspitzen verreiben, um zu prüfen, ob es sich körnig anfühlt.

Wenn die Mischung fest geworden ist, erhitzen Sie noch 30 Minuten weiter, damit das Polymerisat richtig aushärtet. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, was Sie bedarfsweise mit einem kalten Wasserbad beschleunigen können.

Erst an dieser Stelle kann der Versuch abgebrochen werden.

Das neben dem Perlpolymerisat stets mit entstehende, an der milchigen Trübung erkennbare Emulsionspolymerisat wird abgetrennt. Dabei sind 2 Probleme zu meistern:

1. Das Emulsionspolymerisat verstopft schnell jeden Papierfilter. Es ist also ungünstig, die gesamte Mischung zu filtrieren.
2. Das Polymerisat fällt teils zu Boden, schwimmt zum Teil aber auch auf, weshalb Sie nicht einfach abdekantieren können. (Verreiben Sie etwas von dem „Schaum“ zwischen den Fingerspitzen und Sie werden sehen, dass dort ein Großteil Ihrer Ausbeute steckt.)

Die Lösung:

Schöpfen Sie mit dem Löffelspatel die obere schaumige Produktphase ab und geben Sie die Masse auf einen mit einem Filter versehenen Büchnertrichter. Dekantieren Sie die milchige Lösung dann in den Ausguss. Der übrig bleibende Bodensatz kommt wieder auf den Filter des Büchnertrichters. Saugen Sie jetzt ab und waschen Sie mit reichlich dest. Wasser nach.

Sie verarbeiten die Substanz wahrscheinlich in Versuch 6-9 weiter unter Verwendung stark ätzender Substanzen. Es wäre schlecht, wenn noch vorhandener Emulgator Ihnen dabei ätzenden Schaum erzeugen würde, der in der Apparatur höher und höher steigt! Rühren Sie im Büchnertrichter ruhig mal mit dem Spatel etwas in der Masse herum, wenn Sie gerade frisches Wasser aufgetragen haben. Wenn Sie es für zweckmäßig halten, können Sie gern die komplette Substanz noch einmal im Becherglas mit dest. Wasser aufschlämmen. Da jetzt kein Emulsionspolymerisat mehr vorhanden ist, können Sie danach vorbehaltlos alles zusammen wieder absaugen.)

Die fertige Substanz wird im Exsikkator oder - vorteilhaft schneller - im Vakuumtrockenschrank oder in einer Trockenpistole bei ca. 50 °C getrocknet.

Unterdessen kümmern Sie sich bitte liebevoll um den Magnetrührkern. Mit Sicherheit ist der jetzt nämlich mit dem Polymerisat beklebt. Schaben Sie es mit einem stumpfen Gegenstand ab. Gut geeignet ist ein robuster Spatel. Verwenden Sie keine Messer, bzw. verwenden Sie bei einem Messer nur den Messerrücken. Mit scharfen Gegenständen verletzen Sie die Oberfläche!

Bei aller Euphorie über das ja meist gute Versuchsergebnis sollten Sie Ihre Weitsicht nicht vernachlässigen: Sie wollen den verwendeten Dreihalskolben auch für andere Versuche noch verwenden. Stellen Sie beim Reinigen aber fest, dass an den Schliefflächen ein weißer Polystyrolbelag klebt (Obacht! Das sieht man oft erst richtig schön, wenn die Schlifflöcher trocken sind!), so wird dieser sich bei der nächsten Reaktion wie ein Heißkleber aus dem Baumarkt

verhalten und Ihnen wieder und wieder die Schlifflöcher verkleben, wenn sie den Belag nicht sorgfältig mit dem Messer abschaben und die Reste mit der rauen Seite eines Reinigungsschwamms wegputzen.

Hinweise zur Ausbeuteberechnung:

Manche Praktikanten haben Schwierigkeiten, bei diesem Versuch die prozentuale Ausbeute zu berechnen. Man hört dann: „Das geht gar nicht!“ Es geht aber doch! Die einfache Betrachtung, dass aus den paar eingesetzten Millilitern keine 3 Tonnen Ausbeute erhalten werden können zeigt, dass es eine natürliche Mengengrenze geben muss. Nach etwas Nachdenken wird klar, dass der eigentliche Rechengang für die Ausbeuteberechnung hier sogar besonders einfach ist.

Wenn Sie einen Polystyrol-Rührfisch-Klumpen im Kolben haben, der aus dem Kolben nicht mehr herauszubekommen ist ...

... dann haben Sie irgendetwas falsch gemacht! Sie haben nicht richtig gerührt, oder nicht lange genug gerührt. Oder Sie haben den Emulgator nicht richtig dosiert oder hektik-hibbel-aus-Versehen irgendetwas anderes in den Kolben gekippt.

Und jetzt haben Sie ein Problem!

Das Polystyrol ist nämlich sehr hart. Und kaum löslich! Und der Dreihalskolben ist teuer. Und die Universität will den Dreihalskolben ohne den Klumpen zurück.

Sie brauchen jetzt viel Zeit: Versetzen Sie mit so viel Xylol, dass der Klumpen gerade bedeckt ist und erhitzen Sie unter Rühren längere Zeit zum Sieden. ‚Längere Zeit‘ bedeutet Stunden bis Tage. Längeres Stehenlassen kann auch helfen. Mehr Xylol hilft hingegen **NICHT**, sondern treibt nur die Kosten in die Höhe, um Ihren Fehler wieder gut zu machen. Das Styrol löst sich, aber es löst sich nur ganz langsam. Um die Kosten gering zu halten, verwenden Sie bitte bei dem Xylol das billigere Isomerenmisch. Andernfalls kosten die Chemikalien mehr als ein neuer Kolben! Vermutlich ist es doch besser, bei dem Versuch alles richtig zu machen ...

Wenn Sie die Schlifflöcher nicht mehr auseinanderbekommen ...

... haben Sie vermutlich auch etwas falsch gemacht. Aber verbackene Schlifflöcher kommen häufiger vor. Da hier mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Schliefflächen polymerisiertes Styrol die Ursache ist, hilft Klopfen in der Regel nicht weiter. Da meist nur ein Schliefflächen betroffen ist, entleeren und reinigen Sie den Kolben in aller Ruhe. Zum Trennen der Schlifflöcher muss in der Regel erwärmt werden, bis das Polystyrol weich geworden ist. Lassen Sie sich dazu helfen. Der Kolben sollte dazu möglichst trocken sein.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion an!
2. Wozu dient der Zusatz von p-Divinylbenzol und Natriumdodecylsulfat?

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Wie wird Styrol technisch hergestellt? Geben Sie die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten für Polystyrol an! Wie viele Tonnen Styrol werden jährlich in der Welt produziert?

BITTE KEIN IR-SPEKTRUM DES PRODUKTS AUFNEHMEN, WEIL DADURCH DAS SPEKTROMETER SCHWEREN SCHADEN NEHMEN KANN!

Literatur:

Den Mechanismus der durchzuführenden Umsetzung finden Sie in gängigen Lehrbüchern. Zur technischen Herstellung und Verwendung von Styrol siehe z.B.

- Römpps Chemie-Lexikon oder
- K.Weissermehl, H.-J.Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim