

Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von
Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Kainer

Polystyrol

Erster Teil

Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Produkte

Von

Dr. phil. nat. Helmut Ohlinger

Chemiker und Betriebsgruppenleiter in der Badischen
Anilin- & Soda-Fabrik-AG., Ludwigshafen a. Rhein

Mit 22 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1955

ISBN 978-3-642-49107-8
DOI 10.1007/978-3-642-87890-9

ISBN 978-3-642-87890-9 (eBook)

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

**Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet,
dieses Buch oder Teile daraus auf photomechanischem Wege**

(Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

Copyright 1955 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

**Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG., Berlin / Gottingen / Heidelberg 1955
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1955**

Vorwort zur Sammlung.

In den letzten Jahren hat die Kunststofftechnik nicht nur in Deutschland, sondern in einem vielleicht noch größeren Ausmaße im Ausland einen ungeheuren Aufschwung genommen.

Eine Vielzahl neuer Kunststoffklassen wurde erschlossen, eine ebenso große Anzahl von Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung ausgearbeitet. Hand in Hand mit dieser Entwicklung haben Forscher den Aufbau dieser Kunststoffe und die Gesetzmäßigkeiten ihrer Bildung zu ergründen versucht.

Diese Fülle von Arbeiten und Veröffentlichungen wissenschaftlichen und technischen Inhaltes, die Unzahl von Patenten bedingen es, daß selbst dem Kunststoffchemiker immer mehr der Überblick über sein Arbeitsgebiet verlorengeht. Er bedarf einer Übersicht über die wichtigsten Fortschritte in den einzelnen Kunststoffzweigen, die ihn gleichzeitig über die wesentlichsten Fortschritte in der Technologie der Kunststoffe orientiert.

Andererseits wird auch der auf einem Spezialgebiet der Kunststoffe arbeitende Chemiker oder Ingenieur eine eingehende Darstellung seines Arbeitsgebietes vermissen, die ihm das langwierige und zeitraubende Studium der Kunststoffliteratur, die bis heute bereits ungeheure Ausmaße angenommen hat, erleichtert bzw. erspart.

Es erscheint somit gerechtfertigt, eine Sammlung zu schaffen, die neben einer guten Übersicht über das gesamte Gebiet noch eine eingehende Darstellung einzelner Kunststoffe bzw. Kunststoffklassen bringt. Sie soll sowohl dem forschenden als auch Betriebschemiker, aber auch dem in der Kunststoffindustrie tätigen Ingenieur einen Überblick über sein Arbeitsgebiet vermitteln und ihn dazu anregen, weiter in dieses überaus reizvolle und interessante Gebiet einzudringen.

Der Herausgeber.

Dipl.-Ing. Dr. techn. **FRANZ KAINER**
Patentanwalt.

Vorwort.

Styrol und sein Umwandlungsprodukt, das Polystyrol, sind vor ungefähr 120 Jahren bekanntgeworden. Bereits im vorigen Jahrhundert haben sich einige Chemiker mit der Herstellung dieser Substanzen und der Erforschung ihrer Eigenschaften beschäftigt. Trotzdem dauerte es bis in die zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts, bis man sich an ihre technische Herstellung heranwagte. Das hat seinen Grund darin, daß das Styrol als ein für damalige Begriffe schwer zu handhabender Kohlenwasserstoff galt, der sich schon beim Destillieren oder Lagern veränderte und nach den bis da bekanntgewordenen Darstellungsmethoden sehr teuer zu stehen kam. Andererseits war sein Umwandlungsprodukt, das Polystyrol, als hochpolymerer Körper eine Substanz, für welche die klassische Chemie kein großes Interesse zeigte. Es war nicht kristallisierbar, ließ sich nicht destillieren und hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. All diese Eigenschaften waren in der damaligen Chemie nicht geschätzt. Erst als die Technik sich ernsthaft mit diesem Problem befaßte und größere Mengen sowohl des Monomeren wie des Polymeren zugänglich waren, hat auch auf den Hochschulen ein intensives Forschen an diesen Objekten eingesetzt. Bis in die heutige Zeit ist eine große Zahl von Veröffentlichungen auf dem Styrol-Polystyrol-Gebiet erschienen, und man kann wohl sagen, daß das Styrol zu einem der meist untersuchten Körper der organischen Chemie geworden ist. Aber alle diese Arbeiten sind weit zerstreut in den verschiedenen Werken der in- und ausländischen chemischen Literatur, so daß es der an diesen Stoffen interessierte Leser schwer hat, einen einigermaßen geordneten Überblick über die Materie zu gewinnen. Ebenso wird es ihm kaum möglich sein, aus der großen Zahl der auf diesem Gebiet niedergelegten Patentschriften diejenigen herauszufinden, die in der Technik wirklich den Fabrikationsmethoden zugrunde liegen. In Deutschland war bereits vor dem Kriege die Erzeugungskapazität für Polystyrol auf 6500 t je Jahr angestiegen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde diese Zahl von den Vereinigten Staaten von Amerika weit übertroffen, indem man dort im Jahre 1949 rd. 90000 t Polystyrol fabrizierte. Daneben ist das *monomere* Styrol für die Herstellung des synthetischen Kautschuks neben Butadien die wichtigste Komponente geworden und zählte im Jahre 1945 mit einer Kapazität von 60000 t in Deutschland und rd. 270000 t in USA zu den wichtigsten chemischen Erzeugnissen. Diese Zahlen beleuchten die große Bedeutung der beiden Stoffe und rechtfertigen den vielerorts bestehenden Wunsch nach einer zusammenfassenden Darstellung

dieses neuen chemischen Gebietes. In der vorliegenden Abhandlung soll daher versucht werden, eine objektive Beschreibung der in der Industrie angewandten Arbeitsmethoden zu geben und die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge bei diesen Prozessen an Hand der bis jetzt vorliegenden wissenschaftlichen Erkenntnisse näher zu erläutern. Zahlreiche Bezeichnungen der erwähnten Produkte sind eingetragene Warenzeichen.

Ludwigshafen, im März 1955.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Äthylbenzol (Vorprodukt)	2
1. Eigenschaften und Vorkommen	2
2. Versuche zur Herstellung von Äthylbenzol	2
3. Technische Verfahren	3
a) Äthylbenzolfabrikation bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.	3
α) Diskontinuierliche Alkylierung unter Druck. S. 3. — β) Kontinuierliche Alkylierung ohne Druck. S. 4. — γ) Alkylierung mit niedrigerprozentigem Äthylen. S. 7. — δ) Kontinuierliche Äthylbenzol-Destillation. S. 8.	
b) Amerikanische Alkylierungsmethoden	9
α) Alkylierungsverfahren der Dow Chemical Comp. S. 10. — β) Alkylierungsverfahren in der Gasphase. S. 13.	
II. Monomeres Styrol	15
1. Eigenschaften und Vorkommen	15
2. Herstellungsmethoden für Styrol	17
3. Technische Verfahren zur Herstellung von Styrol	18
a) Die Chlorierung von Äthylbenzol in der Seitenkette und HCl-Abspaltung aus dem Chloräthylbenzol zu Styrol.	19
b) Die katalytische Oxydation von Äthylbenzol zu Acetophenon, Reduktion dieser Verbindung zu Phenylmethylcarbinol und Wasserabspaltung daraus zu Styrol	20
c) Die katalytische Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol	21
α) Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. S. 21. — β) Styroldestillation zur Gewinnung des reinen monomeren Styrols. S. 27. — γ) Die azeotrope Destillation des Styrols. S. 30. — δ) Amerikanische Dehydrierungsverfahren. S. 31.	
4. Seitenkettensubstituierte Styrole	37
5. Im Kern substituierte Styrole	38
6. Stabilisierung des Styrols	44
7. Chemische Reaktionen des monomeren Styrols	47
III. Polystyrol	50
1. Geschichtliche Entwicklung der Polymerisation und die dabei entwickelten Vorstellungen	50
2. Die technische Durchführung der Styrolpolymerisation	53
a) Die Polymerisation in homogener Phase (Blockpolymerisation)	53
α) Das Polystyrol-III-Verfahren der BASF Ludwigshafen. S. 54. — β) Flüchtige Anteile im Polystyrol. S. 59. — γ) Nachbehandlung des Polystyrols. S. 60. — δ) Depolymerisation von Polystyrol. S. 61. — ϵ) Polystyrol-IV-Verfahren der BASF Ludwigshafen. S. 62. — ζ) Polystyrol LG. S. 64. — η) Schaumpolystyrol. S. 66. — θ) Ausländische Polystyrole. S. 68. — ι) Die thermische Polymerisation des Styrols. S. 72. — κ) Die katalytisch beschleunigte Polymerisation. S. 73. — λ) Theoretische Vorstellungen über den Mechanismus der thermischen Polymerisation. S. 78. — μ) Molekülgrößenbestimmung der Polystyrole. S. 82.	

	Seite
b) Lösungspolymerisation des Styrols	88
α) Ohne Katalysatoren. S. 88. — β) Mit Katalysatoren. S. 89. —	
γ) Tieftemperaturpolymerisation von Styrol und α -Methylstyrol.	
S. 90. — δ) Distyrol. S. 90. — ϵ) Theorie der Ionenpolymerisation.	
S. 92.	
c) Emulsionspolymerisation des Styrols	93
α) Geschichtliche Entwicklung dieser Polymerisationsart. S. 93. —	
β) Vor- und Nachteile der Emulsionspolymerisation. S. 94. —	
γ) Die technische Durchführung der Emulsionspolymerisation (Poly-	
styrol EF). S. 94. — δ) Wirkungsweise der einzelnen Zusatzstoffe.	
S. 97. — ϵ) Mechanismus der Emulsionspolymerisation. S. 102.	
d) Die Suspensions- oder Perlpolymerisation des Styrols	104
α) Die Entwicklung dieser Polymerisationsart. S. 105. — β) Vor-	
gänge und Mechanismus bei der Perlpolymerisation. S. 108.	
e) Mischpolymerisation des Styrols	110
α) Die Möglichkeiten dieser Polymerisationsmethode. S. 110. —	
β) Styrol-Divinylbenzolmischpolymerisate. S. 111. — γ) Weitere	
neue Mischpolymerisate. S. 113. — δ) Mischpolymerisate von tech-	
nischer Bedeutung. S. 115. — ϵ) Mischpolymerisate von Styrol und	
Butadien. S. 118. — ζ) Redoxpolymerisation. S. 125. — η) Styrol-	
Mischpolymerisate als Lackrohstoffe. S. 129. — θ) Ungesättigte	
Polyester mit Styrolzusatz (Gießharze). S. 135. — ι) Mechanismus	
und Reaktionskinetik der Mischpolymerisation. S. 138.	
Literatur	142
Namenverzeichnis	143
Sachverzeichnis	148