

Über den Mechanismus der Wachstumsreaktion mikroorientierter Polymerer (Popcornwachstum)

Von

J. W. Breitenbach und **H. Dworak**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juli 1965)

Die Zerteilungsphänomene beim Wachstum eines mikroorientierten Styrol—p-Divinylbenzolcopolymeren (Popcornpolymeren) in monomerem Styrol werden beschrieben.

Für den Fall des Wachstums eines 2,5-Dichlorstyrol—p-Divinylbenzolcopolymeren in monomerem Styrol wird die Zerteilung durch Bestimmung des Chlorgehalts in den verschiedenen Teilen des Endpolymerisats quantitativ bestimmt. Angaben über Quellungsgrad und Hohlraumgehalt der Popcornpolymeren werden gemacht. Der Gehalt an anhängenden Doppelbindungen, die Wachstumsgeschwindigkeit sowie der Start des Wachstums werden diskutiert.

Splitting up effects during the growth of a microoriented styrene p-divinylbenzene copolymer (popcorn polymer) in styrene monomer are described. For the growth of a 2,5-dichlorostyrene — p-divinylbenzene copolymer in styrene monomer the splitting up is quantitatively followed by determining the chlorine content in the different parts of the end polymer. Data on swelling and void content of the popcorn polymers are presented. A discussion of the number of pendant double bonds, growth rate and initiation of growth is given.

Die Entdeckung der optischen Mikroanisotropie¹ der inhomogenen Styrol—p-Divinylbenzolcopolymeren (Popcornpolymere) und ihrer Copolymerisationsprodukte mit verschiedenen Monomeren (Popcornwachstum) ermöglichte eine genauere Untersuchung dieser Wachstumsreaktion. Es zeigte sich, daß dabei die vorhandene mikroskopische Struktur des Po-

¹ J. W. Breitenbach, A. Preisinger und E. Tomschik, Mh. Chem. **94**, 807 (1963).

lymeren völlig zerstört wird und neue Strukturen gebildet werden². Daraus wurde der Schluß gezogen, daß bei diesem „Wachstumsvorgang“ eine große Zahl von C—C-Ketten in dem Polymeren gesprengt werden und wahrscheinlich die so gebildeten Radikale als weitere Polymerisationszentren dienen.

Zu einem solchen Bild von der Natur der „Wachstumsreaktion“ waren schon früher *Pravednikov* und *Medvedev*³ bei der Untersuchung der sogenannten ω -Polymerisation des Chloroprens gekommen. Sie ließen 0,23 g eines radioaktiv markierten ω -Polychloroprens in nicht markiertem Chloropren zu einem Gewicht von 1,20 g anwachsen und fanden, daß das ursprüngliche Material verhältnismäßig gleichmäßig über das Endprodukt verteilt war. (Gleichmäßige Verteilung würde bedeuten, daß jeder Teil des Endprodukts zu 19,2% aus Ausgangsmaterial besteht, tatsächlich gefunden wurde an der Oberfläche ein Gehalt von 18,5 und 18,1; in der Mitte 13,6 und 18,5 und dazwischen 18,4 und 17,8%.)

Es schien uns wichtig, den mikroskopischen Befund bei den inhomogenen Styrol—p-Divinylbenzocopolymeren einerseits auch an makroskopischen Präparaten zu bestätigen und andererseits durch eine quantitative chemische Untersuchung zu überprüfen. Weiters wurde das Quellungsverhalten der mikroorientierten Polymeren untersucht und schließlich werden die Ergebnisse einiger Versuche zur chemischen und kinetischen Charakterisierung des Wachstumsvorgangs mitgeteilt.

Die meisten Versuche wurden im Styrol—p-Divinylbenzolsystem durchgeführt; zur chemisch-analytischen Überprüfung wählten wir allerdings nicht die Methode der radioaktiven Markierung, sondern untersuchten das Verhalten eines inhomogenen 2,5-Dichlorstyrol—p-Divinylbenzocopolymeren in Styrol. Hier kann die Verteilung des Ausgangspolymeren im Endprodukt durch einfache Chlorbestimmung verfolgt werden.

Makroskopischer Wachstumsversuch.

Zunächst wurden durch Copolymerisation von Styrol mit 2,3% p-Divinylbenzol bei 70° C ohne Starterzusatz und unter Sauerstoffausschluß etwa 8 g inhomogenes Polymeres (Popcornpolymeres) in Form eines zylindrischen Körpers von 2 cm Durchmesser und etwa 6 cm Länge hergestellt, dessen Volumen etwa doppelt so groß wie das Volumen der ursprünglichen Monomerenmischung war.

Dieses inhomogene, weiße, undurchsichtige Copolymere wurde in eine größere Menge an reinem Styrol eingebracht und bei Zimmertemperatur darin belassen. Es quoll nur äußerst wenig und blieb durch mehrere Tage äußerlich unverändert. Erst nach 6 Tagen war eine Veränderung zu sehen, diese ist in Abb. 1 festgehalten.

² J. W. Breitenbach und H. Dworak, Mh. Chem. **96**, 965 (1965).

³ A. N. Pravednikov und S. S. Medvedev, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **109**, 579 (1956).

Das Polymere beginnt, als Folge des im Inneren der Probe stattfindenden Polymerisationsvorganges, aufzureißen. Der Zerreißungsprozeß schreitet nun rasch vorwärts und zwei Tage nach dem in Abb. 1 festgehaltenen Zustand ist der Zustand in Abb. 2 erreicht.

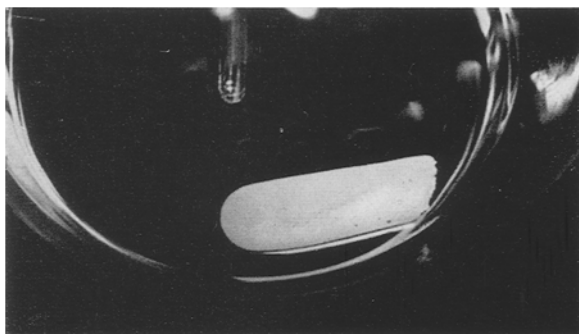


Abb. 1. Inhomogenes Styrol—p-Divinylbenzolcopolymerisat in Styrol bei Raumtemperatur. Beginn des Wachstums

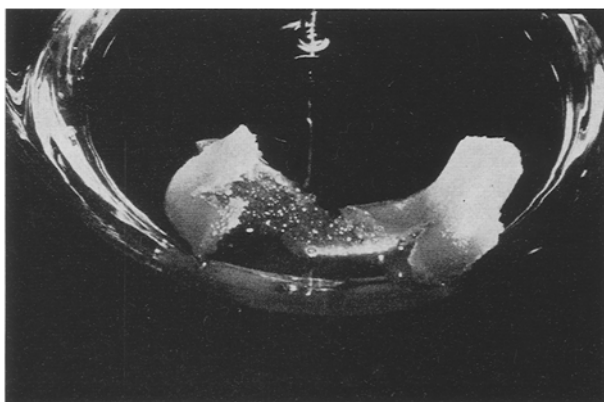


Abb. 2. Dasselbe System wie in Abb. 1, zwei Tage später

Es sind hier zum Teil noch die ursprünglichen glatten Außenflächen der Probe zu erkennen, aber ebenso auch die mechanische Wirkung des Polymerisationsprozesses. Alle sichtbaren Risse sind ohne jede äußere Einwirkung entstanden. Das durch Copolymerisation mit dem Popcornmaterial aus dem Styrol gebildete Polymere hat das typische Aussehen eines Popcornpolymeren.

Im ganzen wurde das System durch drei Wochen beobachtet, Abb. 3 zeigt seinen Zustand 9 Tage nach Abb. 1.

Hier ist schon eine praktisch völlige Zerstörung der ursprünglichen Form erreicht.

Die mechanische Wirkung des Polymerisationsvorganges, die früher an den mikroskopischen Proben gezeigt wurde, kommt somit auch im makroskopischen Versuch klar zum Ausdruck.

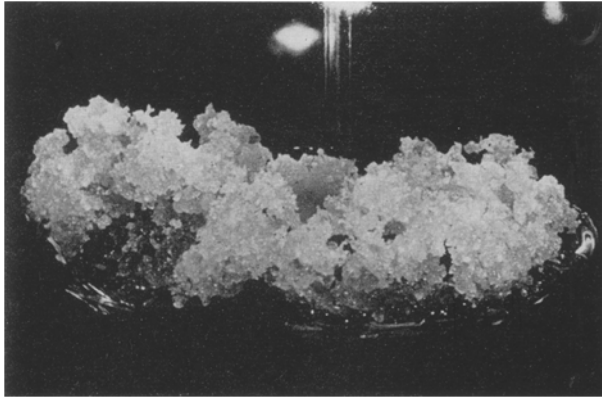


Abb. 3. Fortgeschrittener Wachstumszustand 9 Tage nach Zustand in Abb. 1

Wachstum von inhomogenen 2,5-Dichlorstyrol--p-Divinylbenzolcopolymeren in Styrol.

Die Gewinnung einer ausreichenden Menge an inhomogenem Polymeren war im 2,5-Dichlorstyrol--p-Divinylbenzolsystem nicht so einfach wie im entsprechenden Styrolsystem. Offenbar ist beim Dichlorstyrol das Verhältnis zwischen inhomogener und homogener Polymerisation unter den von uns angewandten Bedingungen ungünstiger als beim Styrol. Es wurden daher durch Polymerisation eines 2,5-Dichlorstyrol -- p-Divinylbenzolgemisches (1 Gew. % *DVB*) bei 70° C kleine Mengen von Popcornmaterial gewonnen. Dieses wurde in eine Monomerenmischung der gleichen Zusammensetzung eingebracht und wuchs dort bei Raumtemp. zu ausreichender Größe an. Der analytisch bestimmte Chlorgehalt betrug in guter Übereinstimmung mit dem nach der Zusammensetzung der Monomerenmischung zu erwartenden Wert 39,0%. Ein kleines Stück des inhomogenen 2,5-Dichlorstyrol--p-Divinylbenzopolymerisates (4,8 mg) wuchs dann in reinem Styrol bei Raumtemperatur auf ein Gewicht von 100,1 mg.

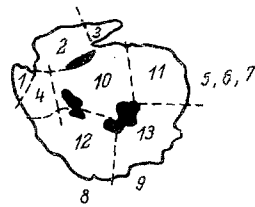


Abb. 4. Zerlegung des Endpolymerisates zur Chloranalyse.* Teilchen 5, 6 und 7 liegen anschließend an 4 unter 10 und 11; 8 und 9 unter 12 und 13

Das Endpolymerisat hatte eine recht unregelmäßige, scheibchenartige Gestalt. Das Scheibchen wurde in 13 Teilchen zerschnitten, so wie es die schematische Abb. 4 zeigt.

In Tab. 1 sind Gewicht und Chlorgehalt der einzelnen Stücke angegeben.

Es zeigt sich, daß das Keimmateriale über das ganze Endpolymerisat verteilt ist. Einer gleichmäßigen Verteilung würde ein mittlerer Chlor-

Tabelle 1. Gewicht und Chlorgehalt der in Abb. 4 angegebenen Teilchen*

Nr.	Gewicht, mg	% Cl	Keim- material, %	Bruchteil des urspr. Keimmateriale, %
1/1	5,51	0,91	2,33	2,6
1/2	7,08	1,12	2,87	4,1
1/3	2,92	1,32	3,38	2,0
1/4	4,26	1,28	3,28	2,9
1/5	3,45	3,56	9,13	6,4
1/6	9,41	4,14	10,6	20,4
1/7	9,12	3,81	9,77	18,1
1/8	11,61	1,59	4,07	9,6
1/9	14,23	2,26	5,80	16,7
1/10	8,23	1,29	3,31	5,5
1/11	9,34	1,45	3,72	7,1
1/12	5,04	0,67	1,72	1,8
1/13	7,88	0,68	1,74	2,8

* Die Bestimmung der Chlorgehalte wurde im Mikrolabor des Instituts, Leiter Dr. J. Zak, ausgeführt.

Tabelle 2. Gewicht und Chlorgehalt von kleinen Anteilen des Wachstumsproduktes (0,5075 g) eines 2,5-Dichlorstyrol—p-Di-vinylbenzolpocorns (0,0185 g) in Styrol

Nr.	Gewicht, mg	% Cl	Keim- material, %	Bruchteil des urspr. Keimmateriale, %
2/1	4,10	1,21	3,10	0,69
2/2 a *	4,14	0,94	2,41	0,53
2/2 b *	3,30	1,02	2,62	0,47
2/3 a *	5,54	1,22	3,13	0,94
2/3 b *	4,22	1,26	3,23	0,74
2/4	4,42	0,96	2,46	0,59
2/5	6,00	0,83	2,13	0,69
2/6	7,62	4,00	10,3	4,1
2/7 a *	6,52	0,82	2,10	0,74
2/7 b *	8,70	0,94	2,41	1,13
2/8	5,64	1,19	3,05	0,93

* Die mit a und b bezeichneten Proben lagen im Endpolymerisat jeweils unmittelbar nebeneinander.

gehalt von 1,87% im Endpolymerisat entsprechen. Die Verteilung ist also durchaus *nicht* gleichmäßig, sondern der Gehalt an Keimmateriale in den einzelnen Stücken des Endpolymerisates schwankt etwa um einen Faktor sechs. Aber selbst in dem Teilchen mit dem höchsten Chlorgehalt ist eine Verdünnung des Keimmateriale auf etwa das Zehnfache einge-

treten. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß das ursprüngliche Polymerisat weitgehend zerlegt wird, was nur durch eine in großem Ausmaß stattfindende Sprengung von C—C-Bindungen in der Hauptkette des Polymeren möglich ist.

Im vorliegenden Fall kamen Proben zur Chlorbestimmung, die etwa 3—8% der Gesamtmenge des Polymeren umfaßten. Um einen Anhaltspunkt für die Feinheit der Verteilung des Keimmaterials im Endpolymerisat zu bekommen, wurde noch eine Probe untersucht, bei der die Analysenproben nur etwa 1% des Gesamtpolymeren ausmachten und aus sehr verschiedenen Teilen des Endpolymerisates stammten.

Der mittlere Chlorgehalt der Endprobe beträgt hier 1,57%. Zufällig wurden fast nur Proben mit einem niedrigeren als dem durchschnittlichen Chlorgehalt untersucht, und der Schwankungsbereich ist sogar etwas niedriger als bei der ersten Probe. Die Verteilung des Ausgangskeimes auf das Endpolymere ist so fein, daß auch bei Proben, die nur 1% der Gesamtmasse ausmachen, bei weitem kein reines ursprüngliches Material, noch auch reines Sekundärpolymeres gefunden werden kann. In den einzelnen Proben sind sehr kleine Bruchteile des ursprünglichen Keimmaterials, nämlich bis hinunter zu 0,5%, enthalten.

Quellungsversuche

In Zusammenhang mit den beobachteten mechanischen Wirkungen schien es wünschenswert, auch Angaben über das Quellungsverhalten der inhomogenen Polymeren in einem chemisch indifferenten, guten Lösungsmittel zu gewinnen. Es zeigte sich, daß bei der Quellung in Toluol ein Gleichgewichtszustand meist schon nach einigen Stunden, mit Sicherheit aber nach 1 bis 2 Tagen erreicht wurde. Auch nach langer Quellungsdauer traten weder Ribbildung noch ähnliche Erscheinungen auf.

Tabelle 3. Quellungsverhalten von Styrolpopcornpolymeren. Alle Angaben sind bezogen auf 1 g Polymeres

Aufnahme von Methanol, g	Hohlraumgehalt, cm ³	Gesamtaufnahme von Toluol, g	Mittlere Zunahme d. Lineardimensionen in Toluol in %	Toluolaufnahme durch Quellung, g
0,28	0,35	0,67	12	0,35
0,20	0,25	0,39	8,9	0,26
0,31	0,39	0,53	8,2	0,23
0,05	0,06	0,34	13	0,38

Wegen des großen Hohlraumgehaltes des Popcornpolymeren ist die quantitative Bestimmung der wahren Quellungsgrade durch Messung der Gewichtszunahme bei Aufnahme des Quellungsmittels nicht möglich.

Der Hohlraumgehalt wurde durch die Gewichtszunahme einer Probe in Methanol, in welchem die Polymeren nicht quellen, bestimmt.

Bei der Ausmessung unter dem Mikroskop zeigt sich, daß in Methanol die Abmessungen ungeändert bleiben, während in Toluol die in Tab. 3 angegebenen Zunahmen eintreten. Aus der Dimensionszunahme in Toluol kann die durch Quellung aufgenommene Toluolmenge berechnet werden. Diese steht in einer plausiblen Korrelation zu der in Toluol gemessenen Gewichtszunahme der Proben. Man kommt zu dem Schluß, daß das Popcornmaterial Toluol zu etwa 20 bis 40% seines Gewichts durch Quellung aufnimmt*. Styrol, das ein ähnliches Quellungsvermögen wie Toluol besitzt, wird also sicher in genügendem Maße aufgenommen, um den angenommenen Copolymerisationsmechanismus zu ermöglichen.

Anhängende Doppelbindungen

Eine wesentliche Rolle für den Wachstumsmechanismus spielen die anhängenden Doppelbindungen des Popcornpolymeren. Für ein homogenes System mit einer vom Umsatz unabhängigen Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen läßt sich, wenn die Konzentration der Divinylverbindung gegen die der Monovinylverbindung klein ist, ein geschlossener Ausdruck für die Konzentration der anhängenden Doppelbindungen in Abhängigkeit vom Umsatz der Monovinylverbindung angeben. Wird mit M die Konzentration der Monovinylverbindung, mit D die der Divinylverbindung und mit D_1 die der mit einer Doppelbindung in eine Polymereinheit eingebauten Divinylverbindung bezeichnet, so gilt:

$$\frac{D_1}{D_0} = \frac{\alpha}{\alpha - \alpha'} \left(\frac{M}{M_0} \right)^\alpha \left[\left(\frac{M_0}{M} \right)^{\alpha - \alpha'} - 1 \right]$$

wo M_0 und D_0 die entsprechenden Anfangskonzentrationen und $\alpha = \frac{k_2'}{k_2}$

und $\alpha' = \frac{k_2''}{k_2}$ die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der

Wachstumsreaktionen k_2 , k_2' , k_2'' für Monovinylverbindung bzw. Divinylverbindung bzw. anhängende Doppelbindung sind.

* Mikroskopische Messungen an einer großen Anzahl von Proben zeigten, daß die Dimensionsänderungen bei einer Probe sich in verschiedenen Richtungen sehr verschieden verhalten können. Die größte gemessene Zunahme betrug 120%, wobei in der Richtung senkrecht dazu eine solche von 39% auftrat. In manchen Fällen trat in gewissen Richtungen sogar eine Kontraktion ein, z. B. um 20%, und in der dazu senkrechten Richtung eine Zunahme um 12%. Es bestand keine erkennbare Korrelation der Quellung zum Vernetzungsgehalt der Proben.

Für den formal einfachsten Fall der gleichen Reaktionsfähigkeit aller Doppelbindungen ist $\kappa = 2$ und $\kappa' = 1$. Dann gilt

$$\frac{D_1}{D_0} = 2 \frac{M}{M_0} \left(1 - \frac{M}{M_0} \right)$$

Für diesen Fall sind in Abb. 5 der Konzentrationsverlauf für die Divinylverbindung, anhängende Doppelbindung und doppeltgebundene Divinylverbindung (Vernetzungsstelle) D_2 in Prozenten der Anfangskonzentration der Divinylverbindung in Abhängigkeit vom Umsatz der Monovinylverbindung angegeben.

Bei 99% Umsatz der Monovinylverbindung sind in diesem Fall immer noch 2% der ursprünglichen Divinylverbindung als anhängende Doppelbindung vorhanden. Die hier betrachteten Systeme sind allerdings nur im Anfangsstadium homogen: welchen Einfluß die große Viskositätszunahme sowie die auftretenden Inhomogenitäten auf die kinetischen Größen haben, ist nicht bekannt.

Die tatsächliche Bedeutung der anhängenden Dop-

pelbindungen für die beschriebenen Phänomene kann auf verschiedene Weise gezeigt werden. Besonders überzeugend in dieser Hinsicht sind Versuche, bei denen wachstumsfähige Stücke von Styrol-p-Divinylbenzolpopcornpolymeren durch längere Zeit der Einwirkung von freien Radikalen (durch Zerfall von Azoisobutyronitril, *AIBN*, gebildet) in indifferenten Lösungsmitteln ausgesetzt wurden. Sie blieben dem Aussehen nach unverändert, verloren aber bei genügender Einwirkungsdauer völlig ihre Wachstumsfähigkeit in Styrol⁴. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Annahme einer Absättigung der anhängenden Doppelbindungen durch die freien Radikale.

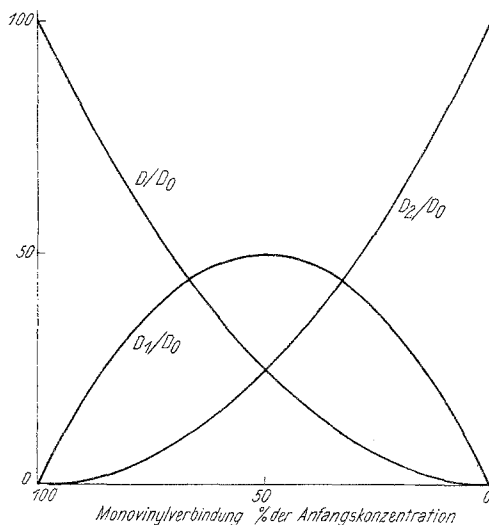


Abb. 5. Prozentueller Umsatz der Divinylverbindung (D), prozentuelle Bildung von anhängenden Doppelbindungen (D_1) und Vernetzungsstellen (D_2) als Funktion des Umsatzes der Monovinylverbindung bei gleicher Reaktionsfähigkeit aller Doppelbindungen

⁴ E. Tomschik, Dissertat. Universität Wien, 1964.

Wachsende Ketten

Aus den anhängenden Doppelbindungen des Popcorngerüsts werden im Verlauf des Wachstums durch Copolymerisation mit im Monomeren gebildeten Radikalketten wachsende Ketten.

Nimmt man an, daß die am inhomogenen Gerüst fixierten wachsenden Ketten die gleiche spezifische Wachstumsgeschwindigkeit besitzen wie die in einem homogenen System wachsenden Polystyrolketten, so kann

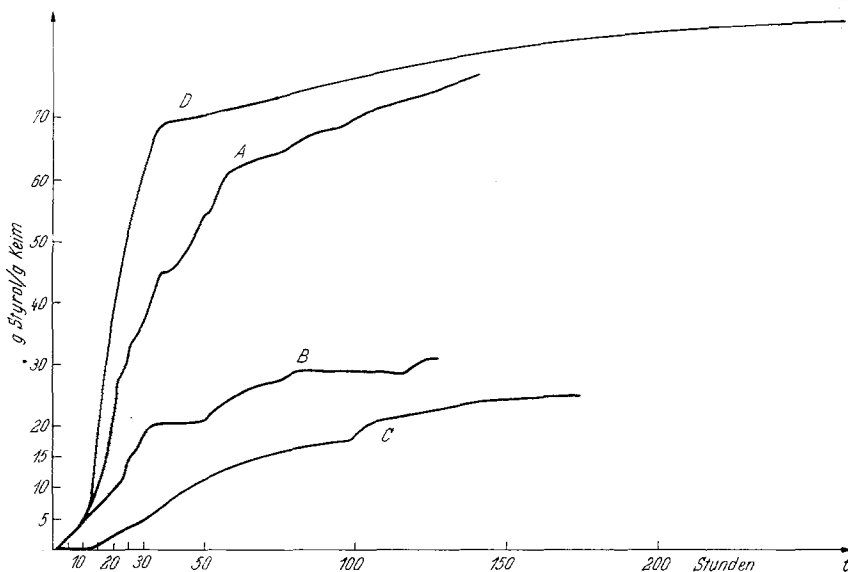


Abb. 6. Dilatometrische Messung der Geschwindigkeit des Popcornwachstums

man durch Messung der Wachstumsgeschwindigkeit die Momentankonzentration an wachsenden Zentren bestimmen. Solche Wachstumsmessungen wurden schon vor längerer Zeit dilatometrisch durchgeführt, in Abb. 6 sind vier quantitative Wachstumsversuche wiedergegeben⁵.

Es handelt sich in allen vier Fällen um Teilchen des gleichen inhomogenen Styrol—p-Divinylbenzolecopolymerisates (Monomeransatz mit 2% p-Divinylbenzol) in reinem Styrol bei 20° C. Während ein Teilchen (D) ein recht regelmäßiges Verhalten zeigt, lassen die übrigen drei gut die großen Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit während des Wachstums einer individuellen Probe erkennen. Es kann zu einem völligen Stillstand des Wachstums durch viele Stunden mit darauffolgendem Wiedereinsetzen des Wachstums kommen.

⁵ J. W. Breitenbach, H. Preußler und H. Karlinger, Mh. Chem. **80**, 150 (1949); H. Preußler, Dissertat. Universität Wien, 1949.

Die maximale beobachtete Wachstumsgeschwindigkeit entspricht größenordnungsmäßig etwa 10^{-6} Mol Radikale pro Mol Polymerbaustein. Aus dieser Zahl kann man zunächst keine weiteren Schlüsse ziehen, solange man über die mittlere Lebensdauer dieser am Gerüst fixierten Radikale nicht Bescheid weiß. Die verhältnismäßig großen Radikalkonzentrationen lassen eine Elektronspinresonanzuntersuchung solcher Systeme als aussichtsreich erscheinen, die besonders in Hinblick auf den diskutierten Kettensprengungsmechanismus interessant wäre.

Start der Wachstumsreaktion

Die großen Unregelmäßigkeiten im Verlauf des Popcornwachstums lassen kinetische Schlüsse aus der Wachstumsgeschwindigkeit nur mit großem Vorbehalt zu. Es konnte aber doch mit einiger Sicherheit die Beeinflussung dieser Wachstumsgeschwindigkeit durch Zusatz eines Radikalbildners, *AIBN*, zum Monomeren gezeigt werden. Zu diesem Zweck wurden kleine Stücke eines langsam wachsenden (1) und eines schnell wachsenden (2) Styrol-p-Divinylbenzolpopcorns in Styrol mit verschiedenem Gehalt an *AIBN* durch 24 Stdn. bei Raumtemp. gehalten und die Gewichtszunahme nach dieser Behandlung festgestellt⁴. Das Verhältnis des Endgewichtes zum Anfangsgewicht wird mit w bezeichnet, das entsprechende Verhältnis für Wachstum in starterfreiem Styrol mit w_0 .

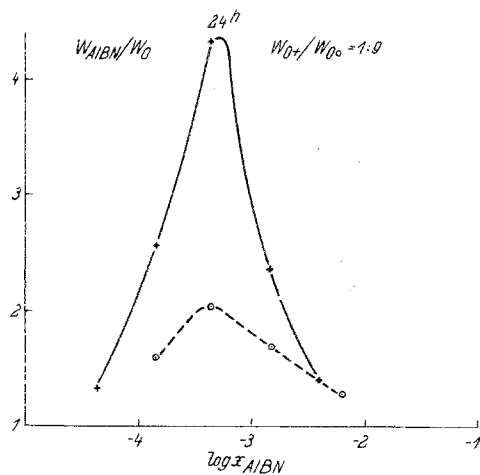


Abb. 7. Beeinflussung des Popcornwachstums durch Zusatz von Azoisobutyronitril zum Monomeren

Für die beiden Proben war das Verhältnis $\frac{(w_0)_1}{(w_0)_2} \sim \frac{1}{9}$.

In Abb. 7 ist das Verhältnis von w in Gegenwart von *AIBN* zu w_0 für beide Popcorns gegen den Molenbruch an *AIBN* aufgetragen. In beiden Fällen wird das Wachstum zunächst durch den Starterzusatz beschleunigt, und zwar beim langsamer wachsenden stärker als beim rascher wachsenden. Allerdings steigt die Geschwindigkeit nicht unbegrenzt an, sondern sinkt bei höherer Starterkonzentration oberhalb etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol *AIBN*/Mol Styrol wieder ab. Das erhöhte Radikal-

angebot aus der flüssigen Phase führt also zu einer Erhöhung der wachsenden Zentren am Popcorngerüst, zugleich erhöht sich damit aber die Abbruchwahrscheinlichkeit für diese Zentren, da die leicht beweglichen Starterradikale bevorzugte Partner für die Abbruchsreaktion vorstellen. So bringen diese Versuche nicht nur eine Bestätigung für den Start des Popcornwachstums in der Monomerphase, sondern zeigen auch, daß durch eine zusätzlich zur thermischen Radikalbildung aus Styrol erfolgende Radikalproduktion eine recht wirksame Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit möglich ist.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Max Buchner-Forschungstiftung durchgeführt.