

Elektronenspinresonanzsignale in sogenannten Popcornpolymeren

Von

J. W. Breitenbach, H. Burgmann und O. F. Olaj

(Institut für physikalische Chemie der Universität Wien)

und

N. Vana

(Atominstitut der österreichischen Hochschulen, Wien)

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 1. September 1966)

Elektronenspinresonanzmessungen an Systemen aus Popcornpolymeren und geeigneten Monomeren zeigen, daß während des Wachstumsprozesses in diesen Systemen spontan hohe Radikalkonzentrationen ausgebildet werden. Das ESR-Signal ist für das von dem verwendeten Monomeren (Styrol, Methylmethacrylat) abgeleitete Radikal charakteristisch. Die im Popcornpolymeren gebildeten Radikale sind auch nach Entfernung des Monomeren durch Abdampfen (im Vak. bei Raumtemp.) recht stabil. Die Abklinggeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu (entsprechend einer scheinbaren Aktivierungsenergie von ~ 33 kcal/Mol im Styrol—p-Divinylbenzol-Popcornpolymer—Styrol-System). Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels zum trockenen Popcornpolymeren erhöht ebenfalls die Abklinggeschwindigkeit der Radikale. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff werden die Radikale im Popcornpolymeren bei Raumtemperatur verhältnismäßig rasch zerstört. Die Popcornpolymerensysteme eröffnen eine Möglichkeit zur Untersuchung der Reaktionen von Polymerkettenradikalen durch ESR-Spektroskopie.

Electron spin resonance studies of systems containing popcorn polymers and suitable monomers indicated the spontaneous formation of high concentrations of free radicals during the polymer growth process in these systems. The shape of the signals obtained is characteristic for the free radical derived from the monomer applied. The radicals formed in the popcorn polymer are rather stable at room temperature after removing the mono-

mer by evaporation under high vacuum. The rate of decay increases markedly with increasing temperature corresponding to an apparent activation energy of ~ 33 kcal/mole in the styrene—p-divinylbenzene-popcorn polymer—styrene system. Addition of an inert solvent to the dried popcorn polymer also enhances the rate of decay of radicals. Atmospheric oxygen gives a fairly rapid destruction of the radicals in popcorn polymers at room temperature. Popcorn polymer systems offer a new possibility of investigating the reactions of polymer chain radicals by ESR-spectroscopy.

Über Messungen der Elektronenspinresonanz bei der Bildung mikroanisotroper, hochvernetzter Polymerer, die kurz als „Popcorn“-Polymere bezeichnet werden, wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt berichtet¹. Als Ergebnis konnte die Anwesenheit einer hohen Konzentration an freien Radikalen im System (Styrol—p-Divinylbenzol)-Popcornpolymeres—Monostyrol festgestellt werden. Da beim Wachstum der Popcornpolymeren in einem bestimmten Monomeren das wachsende radikalische Kettenende durch dieses Monomere gebildet wird, sollte das ESR-Signal von der Art des Monomeren abhängen. Entsprechende Versuche wurden nun auch mit Methylmethacrylat (*MMA*) ausgeführt. Weiters schien es interessant, Aufschluß über die Beständigkeit der am Popcorngerüst wachsenden Radikalketten zu gewinnen. Hier wurden Temperatur-, Lösungsmittel- und Sauerstoffeinfluß untersucht.

Die ESR-Messungen wurden mittels eines B-ER-402-X-Band-Spektrometers (Bruker-Physik, Karlsruhe) mit 100 kHz Feldmodulation in einem H-102-Resonator ausgeführt; die Klystronfrequenz betrug 9650 MHz.

1. Abhängigkeit des ESR-Signals von der Art des Monomeren

Bei allen Versuchen wurde ein (Styrol—p-Divinylbenzol)-Popcornpolymeres (*St-pDVB-PP*) verwendet. Etwa 10 mg dieser Substanz wurden zusammen mit der 10- bis 20fachen Menge des jeweiligen Monomeren in einem dünnen Röhrchen (Durchmesser etwa 3 mm) unter Hochvakuum eingeschmolzen und bei Raumtemperatur gehalten. Sobald deutlich sichtbares Popcornwachstum eingetreten war, wurde das Röhrchen in den Hohlraumresonator des ESR-Geräts eingebracht und die Messung durchgeführt.

Abb. 1 und 2 zeigen die beim Wachstum in Styrol und Methylmethacrylat erhaltenen Signale. Das im *St-pDVB-PP*—Monostyrol-System erhaltene Signal gleicht (von den hier nicht näher untersuchten Randpartien abgesehen) vollständig dem von *Fischer* et al.² an einem γ -bestrahlten Poly-

¹ J. W. Breitenbach, D. Campbell und A. Schindler, J. Polymer Sci. **B 3**, 1017 (1965).

² H. Fischer, K.-H. Hellwege und U. Johnsen, Kolloid-Z. **170**, 61 (1960).

styrol aufgefundenen; das Signal des *St-pDVB-PP-MMA*-Systems entspricht ebenfalls dem von anderen Autoren während der Polymerisation

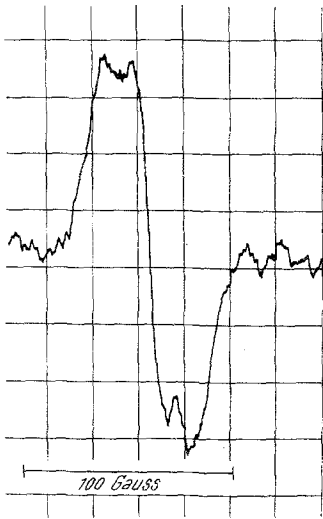


Abb. 1.

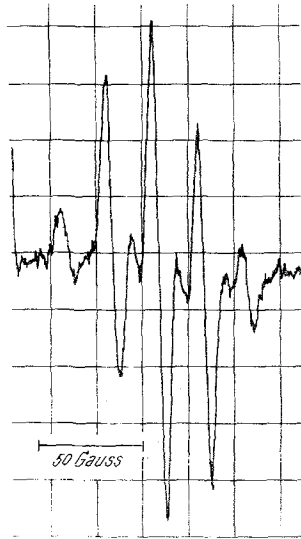


Abb. 2.

Abb. 1. ESR-Spektrum des Systems (Styrol—p-Divinylbenzol)-Popcornpolymeres—Monostyrol
 Abb. 2. ESR-Spektrum des Systems (Styrol—p-Divinylbenzol)-Popcornpolymeres—Methylmethacrylat

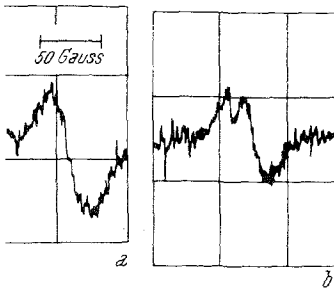


Abb. 3.

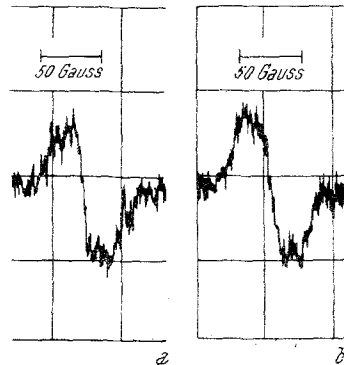


Abb. 4.

Abb. 3. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres—Monostyrol:
 a) Wachstumsphase, b) 2 Monate nach Beendigung des Wachstums bei Raumtemperatur
 Abb. 4. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres—Monostyrol:
 a) Wachstumsphase, b) nach Abdestillieren des Monomeren

von Methylmethacrylat in Gelen oder nach der γ -Bestrahlung der Polymeren erhaltenen ESR-Spektrum³, lediglich das Quartett scheint bei unseren Aufnahmen weniger gut ausgeprägt zu sein.

³ P. Kouřim und K. Vacek, Trans. Faraday Soc. **61**, 415 (1965).

Damit ist gezeigt, daß in Popcornpolymeren bei Wechselwirkung mit geeigneten Monomeren schon bei Raumtemperatur spontan in hoher Konzentration Polymerradikale des dem zugesetzten Monomeren entsprechenden Typs entstehen.

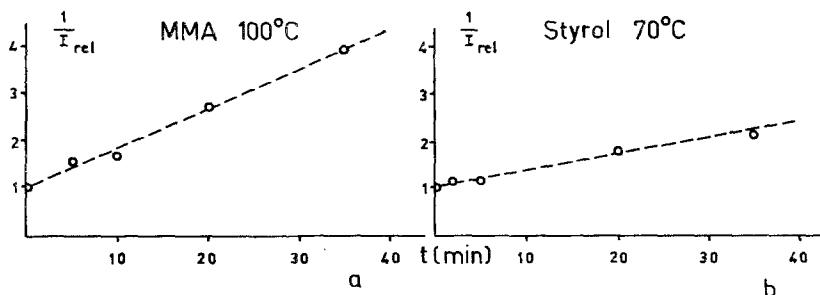


Abb. 5. Reziproke relative Signalintensität als Funktion der Zeit: a) Methylmethacrylat bei 100°C, b) Styrol bei 70°

2. Beständigkeit der Radikale

Einen Hinweis auf die große Lebensdauer der hier untersuchten, im Prinzip sehr reaktionsfähigen Radikale lieferte ein Versuch, bei dem das Röhrchen

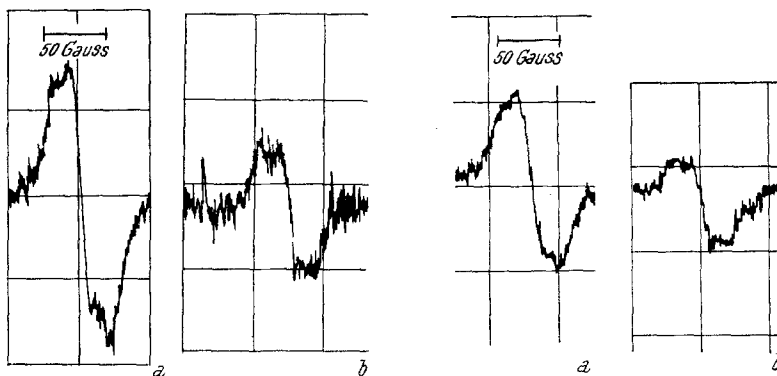


Abb. 6.

Abb. 6. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres; a) nach Abdestillieren des Monomeren, b) nach 24täg. Lagerung bei Raumtemp.

Abb. 7.

Abb. 7. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres; a) nach Entfernung des Monomeren, b) nach 33min. Erwärmung auf 60°C

mit dem *St-pDVB-Popcorn*—Monostyrol-System nach praktisch vollständigem Monomerumsatz (nach etwa einem Monat) noch etwa zwei Monate im eingeschmolzenen Zustand bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde.

Abb. 3 zeigt das ESR-Signal während der Wachstumsphase und nach Ablauf von drei Monaten. Zu diesem Zeitpunkt ist immer noch eine beträchtliche Radialkonzentration (etwa 53% der während des Wachstums vorhandenen) nachweisbar.

In weiteren Versuchen wurde das Monomere während der Wachstumsphase aus dem System durch Kühlung eines seitlichen Ansatzes mit flüsigem Stickstoff abdestilliert (das Popcornmaterial wurde dabei auf Raumtemperatur gehalten), um so das weitere Schicksal der Radikale nach Unterbindung des Bildungsprozesses im trockenen Popcornpolymeren kennen zu lernen. Sowohl beim Wachstum in Styrol (Abb. 4) als auch in Methylmethacrylat blieb das Signal nach Entfernung des Monomeren erhalten und veränderte sein Aussehen nur wenig.

Bei Methylmethacrylat scheint allerdings die Trocknung (bei Raumtemperatur), wie ein Vergleich von Abb. 10 mit Abb. 2 zeigt, mit einem Verlust an Hyperfeinstruktur verbunden zu

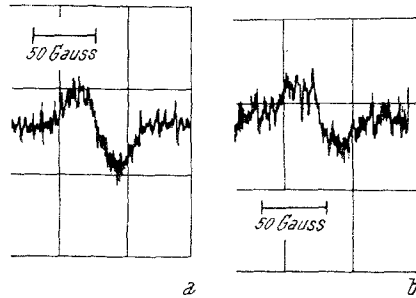


Abb. 8. Styrol-p-DVB-Popcornpolymeres:
 a) nach Entfernung des Monomeren,
 b) nach 2min. Erhitzen auf 70°C

Tabelle 1. Zeitabhängigkeit der ESR-Signalintensitäten in monomerfreien (Styrol-p-Divinylbenzol)-Popcorn-Styrol-Polymeren bei verschiedenen Temperaturen

Temp., °C	Zeit	Signalintensität I^* (in willkürlichen Einheiten)	$1/I$	k_{rel}^{**} (pro Intensitätseinheit und Stunde)	$t_{1/2}^{**}$ Std.
23	0	0,707	1,415		
	24 d	0,273	3,56	0,0037	380 (15,8 d)
60	0	0,461	2,17		
	33 min	0,213	4,70	4,6	0,47 (28')
70	0	0,182	5,50		
	20 min	0,105	9,50	12,0	0,46 (27')
80	0	0,267	3,74		
	5 min	0,152	6,57	34,0	0,11 (6,6')
90	0	0,295	3,39		
	3 min	0,118	8,47	102	0,033 (2,0')
100	0	0,185	5,40		
	2 min	0,050	20,0	438	0,012 (45'')

* Durch zweimalige graphische Integration des Signals erhalten; eine Einheit entspricht ca. 10^{16} Spins und damit (bei einem wirksamen Volumen von ungefähr 0,15 ml) einer Spinkonzentration der Größenordnung 10^{-4} Mol/l.

** Berechnet nach dem Zeitgesetz für eine Reaktion 2. Ordnung: $k_{rel} = (1/I_t - 1/I_0)/t$;
 $t_{1/2} = 1/(I_0 \cdot k_{rel})$.

sein. Das wäre angesichts der Tatsache verständlich, daß die Entfernung des Monomeren sowohl durch Ausschaltung der Wachstumsreaktion als auch durch Aufhebung der Quellung eine Herabsetzung der Beweglichkeit des radikalischen Kettenendes mit sich bringt.

Die Hyperfeinstruktur des Polystyrolradikals ist zu wenig ausgeprägt, um hier ähnliche konkrete Aussagen machen zu können.

3. Reaktionsordnung und Temperaturabhängigkeit

Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse erfolgt die Desaktivierung der Radikale in einem Polymerisationssystem durch eine bimolekulare Reaktion zwischen den Radikalen. Handelt es sich dabei (wie im Normalfall) um statistisch verteilte Radikale, so müssen die Abklingkurven der Radikalkonzentrationen bzw. Signalintensitäten einem Zeitgesetz zweiter Ordnung entsprechen.

Tatsächlich konnte ein solches Verhalten sowohl am *St-pDVB-PP*—Styrol- als auch am *St-pDVB-PP*—Methylmethacrylat-System nach der Befreiung vom unverbrauchtem Monomeren (bei Raumtemperatur) bei der Temperaturbehandlung der Polymeren (70° C beim Styrol- und 100° C beim *MMMA*-System) beobachtet werden: In beiden Fällen ergab sich bei Auftragung des Kehrwertes der Signalintensität (diese wurde durch zweimalige Integration der Spektren gewonnen und kann als repräsentatives Maß für die Radikalkonzentration angesehen werden) gegen die Zeit entsprechend einer Reaktion zweiter Ordnung eine lineare Beziehung (Abb. 5)*.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Abklingvorgangs ist zu erwarten, daß eine Temperaturerhöhung wegen der damit verbundenen Steigerung der Beweglichkeit der Kettensegmente eine Vergrößerung der Abklinggeschwindigkeit bedingt.

Abb. 6 zeigt das im Styrolsystem gemessene Signal unmittelbar nach Abdestillieren des Monomeren (a) und nach 24tägiger Lagerung bei Raum-

* Die zeitliche Abnahme der Konzentration von Radikalen, die in einem festen Polymeren eingeschlossen sind, nach einem Gesetz zweiter Ordnung stellt jedoch keineswegs eine Selbstverständlichkeit dar: In Polymeren, in denen die Radikale durch Behandlung mit ionisierender Strahlung erzeugt worden waren, konnte des öfteren auch ein Abklingen der Radikalkonzentration nach einem Zeitgesetz erster Ordnung beobachtet werden⁴⁻⁸. Da jedoch am bimolekularen Charakter der Desaktivierungsreaktion nicht gezweifelt werden kann, muß dieser Effekt durch das Vorliegen der Radikale in Form von Paaren, in voneinander isolierten Bahnen („spurs“ und „tracks“) hoher Radikalkonzentration⁶ oder durch eine Wanderung der Radikalstellen entlang der Polymerkette bis zu einer für den (bimolekularen) Abbruch günstigen Position⁹ erklärt werden.

⁴ E. J. Lawton, J. S. Balwitt und R. S. Powell, J. Chem. Physics **33**, 395, 405 (1960).

⁵ B. R. Loy, J. Polymer Sci. **50**, 245 (1961).

⁶ M. Dole und F. Cracco, J. phys. Chem. **66**, 193 (1962).

⁷ F. Cracco, A. J. Arvia und M. Dole, J. Chem. Physics **37**, 2449 (1962).

⁸ G. J. Atchison, J. appl. Polymer Sci. **7**, 1471 (1963).

⁹ M. Dole und M. Bodily, IUPAC-Symposium für makromolek. Chemie, Prag, 1965, P 103.

temperatur (b); Abb. 7 ebenfalls das Signal kurz nach der Entfernung des Monomeren (a) und nach 33minütiger Erwärmung auf 60° C (b); Abb. 8 die gegenüber dem Ausgangssignal (a) durch ein zweiminütiges Erhitzen auf 70° C hervorgerufene Veränderung (b). Bei 100° C war das Signal schon nach zwei Minuten weitgehend verschwunden.

Aus den Signalen wurde wieder durch zweimalige Integration eine für die Intensität bzw. Radikalkonzentration charakteristische Größe erhalten. Diese Größen sind in Tab. 1 in willkürlichen Einheiten angegeben. Die Tabelle enthält auch die aus den gemessenen Signalen abgeleiteten Halbwertszeiten für die Radikale (diese hängen natürlich wegen der nach zweiter Ordnung verlaufenden Desaktivierung der Radikale von der Ausgangsradikalkonzentration ab) sowie die in willkürlichen Einheiten angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekulare Reaktion zwischen den Radikalen.

Wegen der zweiten Ordnung der Abklingreaktion kann man daraus nicht unmittelbar die Geschwindigkeitskonstanten für das Verschwinden der Radikale in absoluten Einheiten angeben. Dazu müßte man in jedem Fall den Absolutwert der

Radikalkonzentration kennen. Immerhin gelingt es, bei Kenntnis der relativen Anfangskonzentrationen aus der Abnahme der Signalintensität für das Styrolsystem im Bereich von 23 bis 100° C eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 33 kcal/Mol zu erhalten (Abb. 9), was für einen von der Segmentbeweglichkeit kontrollierten Prozeß annehmbar erscheint; z. B. wurde für das Abklingen der Signalintensität in γ -bestrahltem Polymethylmethacrylat eine (scheinbare) Aktivierungsenergie von etwa 28 kcal/Mol gefunden¹⁰.

Im Methylmethacrylat-System erwiesen sich die Polymerradikale im trockenen Popcornpolymeren bei Raumtemperatur als sehr stabil; die

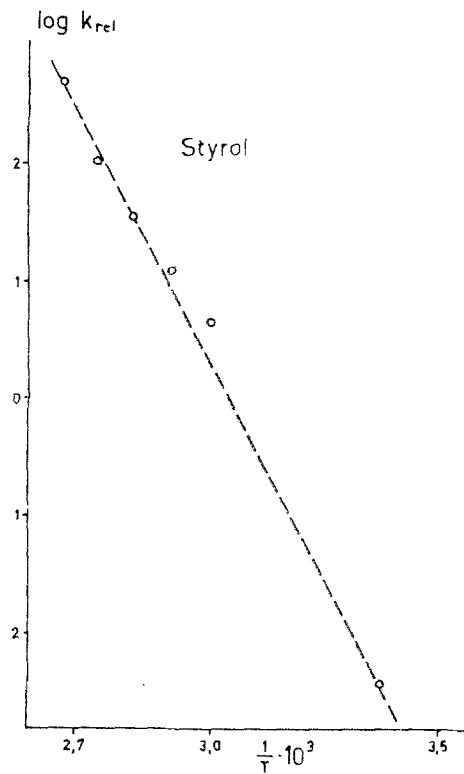


Abb. 9. Logarithmus der Abklingkonstante 2. Ordnung (k_{rel}) in willkürlichen Einheiten als Funktion der reziproken absol. Temp.

¹⁰ S. Ohnishi und I. Nitta, J. Polymer Sci. 38, 451 (1959).

Verhältnisse bei 100° C sind in Abb. 10 wiedergegeben: es ist nach 35 Minuten noch eine gut nachweisbare Radikalkonzentration vorhanden.

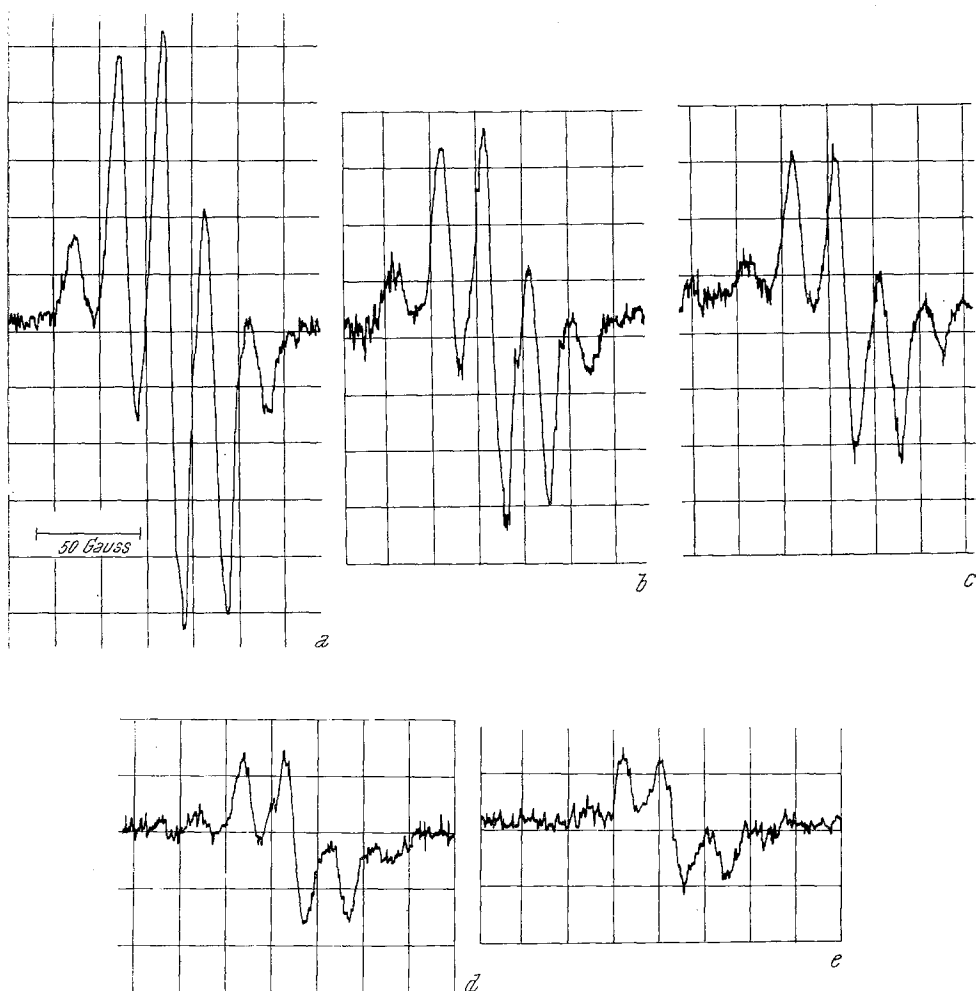


Abb. 10. Styrol—*p*-DVB-Popcornpolymere—Methylmethacrylat:
Zeitabhängigkeit des Signals bei 100°C a) unmittelbar nach Entfernung des Monomeren, b) nach 5 Min., c) nach 10 Min., d) nach 20 Min., e) nach 35 Min. bei 100°C

4. Lösungsmiteleinfluß

Wenn tatsächlich die Segmentbeweglichkeit für die Geschwindigkeit des Radikalabklingprozesses eine Rolle spielt, so müßte eine Erhöhung dieser Geschwindigkeit auch dadurch zu erreichen sein, daß man das radikalhaltige Popcornpolymere bei niedriger Temperatur mit einem in-

in ein geeignetes Lösungsmittel in Berührung bringt, in welchem es eine, wenn auch geringe, Quellung zeigt. Zu diesem Zwecke wurde, ohne das Polymere dabei einer Berührung mit Luft auszusetzen, in geeigneter Weise (im Hochvakuum) Benzol zu der vom Monomeren befreiten Probe destilliert und dann das ESR-Signal erneut gemessen.

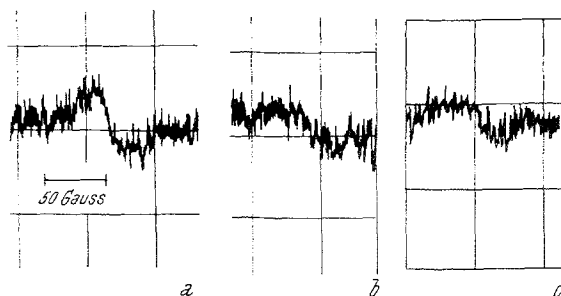


Abb. 11. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres—Monostyrol:
 a) trockenes Polymeres b) nach 10min., c) nach 2stdg. Einwirkung von Benzol auf das Polymere bei Raumtemp.

Abb. 11 zeigt das Signal unmittelbar nach Entfernen des Styrols im Vakuum (a), sowie nach einer Kontaktzeit mit Benzol von 10 Min. (b)

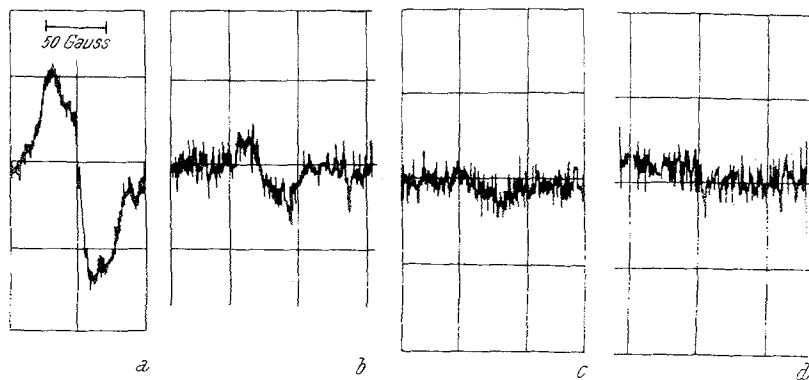


Abb. 12. Styrol—p-DVB-Popcornpolymeres—Monostyrol:
 a) trockenes Polymeres, b) nach 18stdg., c) nach 40stdg., d) nach 204tag. Luftwirkung bei Raumtemp.

und 2 Stunden (c) bei 25° C. Nach etwa 10 Min. ist die Radikalkonzentration schon auf die Hälfte ihres Ausgangswertes abgesunken (dafür wären in Abwesenheit eines Quellungsmittels größenordnungsmäßig zwei Wochen notwendig gewesen). Damit ist noch einmal gezeigt, daß tatsächlich die Beweglichkeit der radikalischen Kettenenden von ausschlaggebender Bedeutung für die Abklingreaktion ist. Diese Ergebnisse sprechen auch dafür, daß während des Popcornwachstums, das ja am monomer-gequollenen Popcornpolymeren stattfindet, die

Radikale zwar recht langlebig sind, durch die stattfindende Abbruchreaktion aber doch einer Quasistationaritätsbedingung unterliegen.

5. Lufteinfluß

Von den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Netzwerkradikale der Popcornpolymeren wurde als erste die Reaktion mit Luftsauerstoff untersucht, da diese Aufschluß über das Schicksal der Radikale beim normalen Aufbewahren der Polymeren an Luft gibt.

Diese Versuche wurden am (Styrol—p-Divinylbenzol)-Popcornpolymer—Monostyrol-System ausgeführt. Das Monomere wurde wieder während der Wachstumsphase durch Evakuierung aus dem System entfernt, am trockenen Polymeren das ESR-Signal gemessen und dann Luft in das Röhrchen einströmen gelassen. Der Kontakt mit Luft wurde bei Raumtemperatur durch eine bestimmte Zeit hindurch aufrecht erhalten, dann die Probe zur Sauerstoffentfernung evakuiert und das ESR-Signal erneut gemessen. Abb. 12 gibt das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe wieder.

Nach einer Dauer der Lufteinwirkung von 18 Stunden ist die Signalintensität etwa auf ein Drittel gesunken. In Abwesenheit von Sauerstoff wären zur Erzielung des gleichen Effekts mindestens 40 Tage notwendig. Die große Geschwindigkeit der Radikalvernichtung durch den Luftsauerstoff ist die Ursache dafür, daß das an Luft aufbewahrte Popcornmaterial schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit praktisch radikalfrei ist.

Aus äußeren Gründen konnten die ESR-Messungen an den mit Luft behandelten Proben erst 5 Tage nach Beendigung der Lufteinwirkung vorgenommen werden. Während dieser Zeit können etwa primär gebildete Sauerstoffradikale schon unter Bildung nichtradikalischer Gruppen am Popcornpolymergerüst abreagiert haben, so daß über die Primärprodukte der Sauerstoffeinwirkung keine Aussage gemacht werden kann. Die bisherigen Versuche schließen auch nicht aus, daß sich flüchtige radikalische Produkte gebildet haben, die ja beim Evakuieren zusammen mit dem Sauerstoff entfernt und so der ESR-Messung entzogen worden wären.

Die hier mitgeteilten Versuche lassen erkennen, daß die von uns entwickelten Popcornpolymersysteme neuartige Möglichkeiten zur Untersuchung von Radikalreaktionen durch Elektronenspinresonanzmessungen ermöglichen. Weitere Arbeiten in dieser Richtung werden durchgeführt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *F. Regler* für die Gewährung der Möglichkeit, diese Arbeit mit dem ESR-Gerät des Atominstituts der österreichischen Hochschulen auszuführen.