

# Popcornpolymerbildung in nicht-vernetzenden Systemen

Von

**J. W. Breitenbach** und **H. Sulek**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 7. April 1967)

Die Bildung von Popcornpolymeren bei der Copolymerisation von Acrylnitril und Styrol wird untersucht. Es wird gezeigt, daß die Popcorncopolymeren in einem nicht-vernetzten Polymerisationssystem auftreten. Besonders bemerkenswert ist ihre Proliferationsfähigkeit in reinem Styrol. Schließlich wird die Bildung von Popcornpolymeren in reinem Methylmethacrylat bei hohen Polymerisationsumsätzen beschrieben.

The formation of popcorn polymers in the acrylonitrile—styrene copolymerization has been investigated. The popcorn copolymers are shown to occur in a non-crosslinked polymer system. They are able to proliferate in pure styrene. The formation of popcorn polymers in pure methyl methacrylate at high conversions has also been described.

Die Bildung von Popcornpolymeren bei der Polymerisation reiner Monovinylverbindungen ist schon längere Zeit bekannt. Als erste Beobachtung auf diesem Gebiet muß man wohl die von *Staudinger* und *Urech*<sup>1</sup> aus dem Jahre 1929 bei der Polymerisation der Acrylsäure betrachten. Die Autoren beschreiben sie folgendermaßen: Bei der Polymerisation in der Kälte beobachtet man aber auch häufig das Ausscheiden von weißen, undurchsichtigen Massen. Das Produkt kann schließlich zu einer porzellanartigen Masse erstarren, oder in manchen Fällen setzen sich auf dem glasartigen Produkt weiße Produkte ab, die wie kristallisiert aussehen; aber nach röntgenographischen Untersuchungen sind auch diese Produkte völlig amorph.

---

<sup>1</sup> *H. Staudinger* und *E. Urech*, *Helv. Chim. Acta* **12**, 1107 (1929).

Später wurde die Popcornpolymerbildung von *Breitenbach* und *Fally*<sup>2</sup> an Methylacrylat und Äthylacrylat, von *Whitby*<sup>3</sup> an Methylvinylketon, von *Sebban* und *Migirdicyan*<sup>4</sup> an Acrylamid und von *Breitenbach* und *Burgmann*<sup>5</sup> bei der Methylacrylat—Methylmethacrylatcopolymerisation beobachtet. Besonders interessant scheint die Bildung von Popcornpolymeren bei der Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril, wie sie in technischen Copolymerisationssystemen von der Badischen Anilin & Soda-Fabrik<sup>6</sup> festgestellt wurde, da keines von diesen beiden Monomeren eine Tendenz zur Bildung vernetzter Produkte besitzt. Es schien daher wünschenswert, gerade dieses System näher zu untersuchen.

### Acrylnitril-Styrolcopolymerisation

Es wurden Acrylnitril (AN)-Styrolgemische im Hochvakuum entgast und thermisch polymerisiert. Falls Popcornpolymerbildung auftrat, wurde die Polymerisation möglichst bei Beobachtung des ersten Popcornpolymerteilchens unterbrochen und der zu dieser Zeit vorhandene Bruttopolymerisationsumsatz bestimmt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger solcher Versuche zusammengestellt.

Tabelle 1. Popcornpolymerbildung bei der thermischen Acrylnitril—Styrolcopolymerisation (bei 70° C)

Mol% AN in der Monomerenmischung	Reaktionsdauer bei erster Beobachtung eines Popcornpolymerteilchens, Stdn.	Bruttopolymerisationsumsatz nach angegebener Reaktionsdauer, %
40	kein Popcornpolym.	glasklares Polymeres
50	160	91
60	140	87
70	50	28
80	50	30
90	kein Popcornpolym.	milchig weißes Polym.
95	kein Popcornpolym.	milchig weißes Polym.

Die Reproduzierbarkeit des Zeitpunktes der ersten Popcornpolymerbeobachtung ist wegen der sehr kleinen Wachstumsgeschwindigkeit der Popcornpolymerteilchen in diesem System nicht sehr gut. Es ist aber doch ersichtlich, daß bei einem verhältnismäßig hohen Gehalt an AN

<sup>2</sup> J. W. Breitenbach und A. Fally, Mh. Chem. **82**, 1118 (1951).

<sup>3</sup> G. S. Whitby, Ind. Engng. Chem. **47**, 806 (1955).

<sup>4</sup> J. Sebban und E. Migirdicyan, erwähnt in: A. Chapiro Radiation Chem. of Polymeric Systems (Interscience, New York 1962), S. 328.

<sup>5</sup> J. W. Breitenbach und H. Burgmann, Kolloid-Z. **214**, 101 (1966).

<sup>6</sup> W. Günther und H. W. Otto, Kunststofflaboratorium Badische Anilin & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh., freundliche Privatmitteilung.

(70—80 Mol%) optimale Bedingungen für Popcornpolymerbildung bestehen.

Der Polymerisationsumsatz ist aber auch bei diesen optimalen Bedingungen schon so hoch, daß das ganze System eine halb feste gelartige Masse bildet. Allerdings handelt es sich um kein vernetztes, begrenzt quellbares Gel, denn mit einem geeigneten Lösungsmittel (Dimethylformamid) kann das gesamte Copolymere mit Ausnahme der Popcornpartikeln in Lösung gebracht werden. Das *AN*—Styrolpopcornpolymere besitzt die für Popcornpolymere charakteristische optische Mikroanisotropie; die Doppelbrechung liegt zwischen derjenigen von Acrylatpopcorns und Styrolpopcorns.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist eine gewisse Fixierung der Polymerketten die Voraussetzung für das Auftreten von Popcornpolymeren. In den bisher untersuchten Systemen äußerte sich diese Fixierungstendenz immer auch in der Bildung eines vernetzten, begrenzt quellbaren Gels, während beim *AN*—Styrolsystem keine so starke chemische Vernetzungstendenz besteht. Wenn man an der Vorstellung einer Fixierung der Polymerketten festhalten will, dann bleibt nur die Möglichkeit einer physikalischen Fixierung durch die schlechte Löslichkeit der Acrylnitrilbausteine der Polymerketten im Polymerisationssystem. Es ist verständlich, daß eine solche Fixierung erst bei höheren Polymerisationsumsätzen wirksam werden kann; dementsprechend liegt unter optimalen Popcornpolymerbildungsbedingungen der Polymerisationsumsatz beim ersten Auftreten von Popcornpolymerpartikeln hier bei etwa 30%, während er z. B. beim Styrol—*p*-Divinylbenzolsystem nur 1,2% beträgt.

### Polymerproliferation

Eine der charakteristischen Eigenschaften von Popcornpolymeren ist die Fähigkeit eines einmal gebildeten Popcornpolymerkeimes, im Polymerisationssystem selbst oder in einem geeigneten Monomeren zu einer verhältnismäßig raschen Bildung neuen Popcornpolymermaterials zu führen; diese Erscheinung soll, entsprechend der von *Whitby* und *Zomlefer*<sup>7</sup> verwendeten Bezeichnung, als Proliferation oder proliferierende Polymerisation bezeichnet werden. Nach unserer heutigen Kenntnis ist die Polymerproliferation durch eine Deformation der Polymerketten charakterisiert, die zur Sprengung chemischer Bindung und damit zur Bildung polymerisationsstartender Radikale führt.

Die *AN*—Styrolpopcornpolymeren zeigen keine Proliferation in *AN*; auch der Zusatz von Dimethylformamid zur Quellungsvermittlung ergibt keine Proliferation in *AN* und auch nicht der Zusatz von Azoisobutyro-

<sup>7</sup> *G. S. Whitby* und *J. Zomlefer*, University of Acron, Technical Report CR-1061 (1946).

nitril zum *AN*, der den eventuell mangelnden thermischen Polymerisationsstart ersetzen sollte.

In *AN*—Styrolgemischen findet dagegen Proliferation statt. Etwas näher verfolgt wurde die Proliferation eines Popcornkeimes aus einem Ansatz mit 60 Mol% *AN* in einem Monomerenmischung mit 40 Mol% *AN*. Diese Zusammensetzung entspricht nach den bekannten Copolymerisationsparametern etwa der azeotropen Copolymerisation, bei welcher die Zusammensetzung des entstehenden Copolymeren mit derjenigen der Monomerenmischung identisch sein sollte. Es wurden zwei Versuche ausgeführt, beim ersten wurde das Popcornpolymere direkt in die flüssige Monomerenmischung eingebracht, beim zweiten dagegen über der Monomerenmischung in der Dampfphase befestigt. Beide Versuche wurden nach einem Anwachsen des Popcornkeimes auf etwa sein 40faches Gewicht unterbrochen und im Proliferationsprodukt der Stickstoffgehalt bestimmt. Er ergab sich für das Produkt aus der flüssigen Phase zu 6,64% und für das aus der Dampfphase zu 9,92%, während der Stickstoffgehalt der Monomerenmischung sich aus ihrer Zusammensetzung zu 6,71% berechnet. Damit ist gezeigt, daß für die Polymerproliferation in flüssiger Phase die Copolymerisationsparameter für radikalische Polymerisation Gültigkeit besitzen; die Abweichung in der Dampfphase kann wahrscheinlich durch den höheren Dampfdruck des Acrylnitrils und seine dadurch bedingte höhere Konzentration am Reaktionsort erklärt werden.

Proliferation der *AN*—Styrolpopcornpolymeren beobachtet man auch in reinem Methylmethacrylat und reinem Styrol. Besonders letztere Tatsache ist bemerkenswert, da in allen anderen bisher untersuchten Systemen für das Stattfinden der proliferierenden Polymerisation in Styrol anhängende Doppelbindungen am Popcorngerüst notwendig sind. Für diese Erscheinung kann noch keine sichere Erklärung gegeben werden. Es besteht die Möglichkeit, daß der Acrylnitrilbaustein im Popcornpolymeren ein geeigneter Kettenübertragungspartner für eine wachsende Polystyrolkette ist und auf diese Weise Radikalzentren am Popcorngerüst erzeugt werden, oder daß in diesem Fall eine physikalische Verschlingung der wachsenden Polystyrolketten mit dem Popcorngerüst genügt, um die Proliferationserscheinungen hervorzurufen.

### Popcornpolymere aus Methylmethacrylat

Im Gegensatz zum Methylacrylat wurde bis jetzt noch keine Bedingung gefunden, unter welcher aus reinem Methylmethacrylat Popcornpolymere entstehen. Die Befunde am *AN*—Styrolsystem lassen aber die Popcornpolymerbildung auch in einem nicht-vernetzenden reinen Monomeren, wie Methylmethacrylat, als möglich erscheinen, wenn nur eine genügende Fixierung der Polymerketten erreicht werden kann. Das ist am ehesten

bei sehr hohen Polymerisationsumsätzen der Fall. Daher wurde die Polymerisation des Methylmethacrylats bei sehr hohen Umsätzen untersucht.

Dazu wurde reines, entgastes Methylmethacrylat durch 100 Stunden bei 100° C polymerisiert und dann längere Zeit bei 70° C gehalten. Nach drei Wochen bei 70° C war tatsächlich eine größere Menge an Popcornpolymerem entstanden. Ebenso konnte in einer Methylmethacrylatprobe nach Polymerisation durch 5 Wochen bei 95° C beginnende Popcornpolymerbildung beobachtet werden. Schließlich trat auch in einer bei Zimmertemperatur aufbewahrten Probe von reinem, entgastem Methylmethacrylat nach mehreren Monaten Popcornpolymerbildung auf. Auch hier konnte das glasige Polymere, in welchem die Popcornpolymeren auftraten, in Lösung gebracht werden. Auch diese Versuche zeigen, daß eine chemische Hauptvalenzvernetzung unter Gelbildung nicht als allgemeine Voraussetzung für die Bildung von Popcornpolymeren betrachtet werden kann.

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