

## Über den Einfluß der Lösungsmittelgüte auf die proliferierende Polymerisation

Von

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

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 7. März 1968)

Im System Styrol—p-Divinylbenzol (*DVB*) kann Bildung und Wachstum (Proliferation) von Popcornpolymeren durch Zusatz schlechter Lösungsmittel (Cyclohexan, Methanol) für das Polymere beschleunigt werden. Mit 0,35 Mol% p-Divinylbenzol wurden in einem System mit 30 Vol.% Methanol die ersten Popcornpolymerteilchen bei 70° C nach einer Reaktionsdauer von 2,5 Stdn. (Polymerisationsumsatz 0,4%) beobachtet. Die Erhöhung der Proliferationsgeschwindigkeit durch Herabsetzung der Lösungsmittelgüte wird gemessen. Die Verhältnisse werden quantitativ diskutiert.

In the styrene—p-divinylbenzene system formation and growth (proliferation) of popcorn polymers is enhanced by adding bad polymer solvents. In styrene—0,35mol%-p-divinylbenzene with 30 vol.% methanol added in one case the first popcornpolymer particles were observed after a reaction time of 2,5 hours at 70° C (conversion 0,4%). The variation of proliferation rate with solvent power is measured. A discussion of proliferation and polymer coil dimension is given.

In mehreren Arbeiten wurde schon der Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Bildung von sogenannten Popcornpolymeren untersucht. Insbesondere im Copolymerisationssystem Styrol—p-Divinylbenzol konnte bei der spontanen thermischen Polymerisation bei 70° C ein optimales Mischungsverhältnis im Monomerenansatz für die Popcorn-

---

\* Herrn Prof. *Leopold Schmid* in freundlicher Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet.

polymerbildung mit etwa 0,35 Mol% p-Divinylbenzol gefunden werden<sup>1</sup>; hier treten die ersten, eben sichtbaren Popcornpolymerpartikel schon bei einem Bruttopolymerisationsumsatz von 1,2% als isolierte, frei bewegliche Teilchen in einem flüssigen Polymerisationssystem lange vor dem Gelpunkt auf. Dieses Polymerisationssystem besitzt eine durch das Monomere gegebene, recht hohe Lösungsmittelgüte für die entstehenden Polymermoleküle. Damit ist auch die mittlere Molekülgestalt dieser Polymermoleküle bestimmt. Will man den Einfluß der Lösungsmittelgüte auf die Bildung der Popcornpolymeren untersuchen, so muß man Flüssigkeiten mit verschiedenem Lösungsmittelcharakter zusetzen. In der vorliegenden Arbeit wurden zu diesem Zweck Methanol als extrem schlechtes Lösungsmittel (üblicher Weise als Fällungsmittel bezeichnet), Cyclohexan als an der Grenze zwischen Lösungs- und Fällungsmittel stehend und Benzol als gutes, dem Styrol vergleichbares Lösungsmittel gewählt.

### Bildung der Popcornpolymereteilchen

Die Versuche wurden unter möglichst sauberen Bedingungen unter Verwendung gut gereinigter Substanzen ausgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden unter Hochvak. abgeschmolzen, so daß keine Störung durch Luftsauerstoff möglich war. Die Reaktionstemp. war 70° C. Die Proben wurden bei der Reaktionstemp. fortlaufend beobachtet; nach Auftreten der ersten weißen Pünktchen wurde die Reaktion unterbrochen, die weißen Teilchen polarisationsmikroskopisch als Popcornpolymere identifiziert und im homogenen System der Polymerisationsumsatz durch Ausfällen des Polymeren bestimmt.

Die visuelle Feststellung des ersten Auftretens von Popcornpolymereteilchen ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, und darin liegt die Hauptursache für eine große Fehlerbreite aller diesbezüglicher Angaben. In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger solcher Messungen angeführt. Die Zeitangaben sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

In allen Systemen mit Verdünnungsmittelzusatz werden die ersten Popcornpolymereteilchen als frei bewegliche Partikel in einer flüssigen Phase, vor dem Gelpunkt, beobachtet. Bei allen gewählten Verdünnungen treten die ersten Popcornpolymereteilchen in den Methanolsystemen früher — und bei geringeren Polymerisationsumsätzen — auf als in den Cyclohexansystemen, und in diesen früher als in den Benzolsystemen. Bei Methanol, dem am stärksten wirksamen Verdünnungsmittel wird bei einem Zusatz von 20 und 30 Vol.% die Popcornpolymerbildung schon bei niedrigeren Polymerisationsumsätzen erreicht als im unverdünnten Styrol. Als größter Effekt in dieser Richtung sei ein Versuch mit 30 Vol.% Methanol erwähnt, bei dem die ersten Popcornpolymereteilchen nach 2½ Stdn. Reaktionsdauer bei 70° (Polymerisationsumsatz 0,4%) beob-

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und H. Sulek, Makromolekul. Chem. **108**, 255 (1967).

achtet wurden. Bei Zusatz von Benzol, das Polystyrol ungefähr so gut löst wie Styrol, führt dagegen die Verdünnung zu einer stetigen Verzögerung der Popcornpolymerbildung.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Reaktionsdauer bis zum Auftreten der ersten sichtbaren Popcornpolymerteilchen vom zugesetzten Verdünnungsmittel. Styrol mit 0,35 Mol% p-Divinylbenzol bei 70°

Verdünnungs- mittel Vol. %	Benzol		Cyclohexan		Methanol	
	Reaktions- dauer, Stdn.	Polymeri- sationsum- satz i. d. homogen. Phase, %	Reaktions- dauer, Stdn.	Polymeri- sationsum- satz i. d. homogen. Phase, %	Reak- tions- dauer, Stdn.	Poly- meri- sations- umsatz i. d. homogen. Phase, %
0	5	1,1	5	1,1	5	1,1
20	13	2,2	10	1,5	4,0	0,9
30	17	2,5	12	1,8	3	0,7
50	30	3,3	15	1,7	7	*
66,7	100	7,9	37	2,5		
80	**		75	5,0		

\* Bei diesem und bei höheren Methanolzusätzen trübt sich das System schon während der Polymerisation durch Ausfallen des Polymeren; dadurch wird die Feststellung von gebildetem Popcornpolymeren erschwert.

\*\* Das System wurde durch 700 Stdn. bei 70° gehalten; es trat keine Bildung von Popcornpolymeren auf.

Bei allen in Tab. 1 angeführten Versuchen wurde eine Styrol—p-Divinylbenzoldmischung mit 0,35 Mol% p-Divinylbenzol verwendet, die sich im unverdünnten Zustand als optimal für Popcornpolymerbildung erwiesen hatte. In dem System mit 30 Vol.% Methanol wurde auch der p-Divinylbenzolgehalt variiert, und man kam bezüglich der Popcornpolymerbildung zu den in Tab. 2 angeführten Ergebnissen.

Es ist ersichtlich, daß der Methanolzusatz keine wesentliche Verschiebung des optimalen Mischungsverhältnisses Styrol—p-Divinylbenzol bewirkt. Mit einem Molverhältnis Styrol—p-Divinylbenzol von 286 und einem Volumverhältnis Styrol: Methanol von etwa 2,3 sind bei 70° C in diesem System offenbar optimale Bedingungen für die Popcornpolymerbildung erreicht und es ist nicht zu erwarten, daß man durch Verwendung anderer Lösungsmittel noch größere Effekte erreichen kann. Der optimale Gehalt an p-Divinylbenzol wird wahrscheinlich mit fallender Polymerisationstemperatur noch kleiner werden. Versuche dazu werden durchgeführt.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Popcornpolymerbildung vom Gehalt an p-Divinylbenzol bei Verdünnung mit 30 Vol. % Methanol

Mol% <i>DVB</i> (bezogen auf Styrol)	Erste Popcornpolymerteilchen sichtbar nach (Stdn.)
0,15	10—15
0,25	5—8
0,35	3—4
0,45	4—5
0,55	6—8*

\* Popcornpolymeres tritt erst in Gelphase auf.

### Proliferationsgeschwindigkeit

Der Zeitpunkt des Auftretens der ersten sichtbaren Popcornpolymereteilchen ist zumindest durch zwei Größen bestimmt: 1) den Zeitpunkt der Bildung wachstumsfähiger (proliferationsfähiger) Gebilde in makromolekularen Dimensionen (Keimbildung) und 2) die Geschwindigkeit des Wachstums (der Proliferation) dieser Keime. Der Einfluß der Lösungsmittelgüte auf die Proliferationsgeschwindigkeit wurde getrennt von der Bildung an makroskopischen Popcornpolymerteilchen untersucht. Diese stammten von einem Popcornpolymeren, das durch Polymerisation eines Styrol—p-Divinylbenzolgemisches (0,35 Mol% p-*DVB*) bei 70° C gewonnen worden war. Kleine Stückchen dieses Polymeren wurden in Styrol—Lösungsmittelgemische eingebracht und durch bestimmte Zeiten auf 70° C gehalten. Sie wurden dann mit Benzol von nicht gebundenem Polymeren befreit, getrocknet und gewogen. Ihr Proliferationsgrad wird als Quotient aus Endgewicht und Anfangsgewicht angegeben. Wenn auch die Proliferationsgrade wegen der individuellen Unterschiede zwischen den einzelnen Popcornpolymerteilchen nicht streng reproduzierbar sind, so haben eine größere Anzahl von Versuchen doch sehr charakteristische Mittelwerte geliefert (Tab. 3).

Der Einfluß der Lösungsmittelgüte auf die Proliferationsgeschwindigkeit ist aus Tab. 3 klar ersichtlich. Das verwendete Popcornpolymere besitzt unter den gewählten Bedingungen offenbar einen maximal erreichbaren Proliferationsgrad von etwa 12. Eine größere Abweichung trat nur in dem System mit 66,7 Vol. % Methanol auf, wo in zwei Versuchen Proliferationsgrade über 15 erreicht wurden. Wieder führt die Verdünnung des Styrols mit Benzol zu einer starken Verzögerung des Proliferationsprozesses. Bei gleicher Verdünnung verläuft die Proliferation in Cyclohexan mindestens um eine Größenordnung rascher als in Benzol. Am größten ist die Geschwindigkeit bei Methanolzusatz; hier kann man bei

Tabelle 3. Proliferationsgrade (Endgewicht durch Anfangsgewicht der Probe) eines Popcornpolymeren in Styrol—Lösungsmittelgemischen bei 70° C

Proliferationsdauer, Stdn.	Proliferationsgrad in Styrol—Lösungsmittelgemischen					
	ohne Lösungsmittel	66,7 Vol. % Benzol	66,7 Vol. % Cyclohexan	66,7 Vol. % Methanol	40 Vol. % Methanol	25 Vol. % Methanol
2,5	8,3	1,02	3,3	6,0	9,0	6,9
5,0	9,5	1,6	6,8	12,8	10,8	9,6
7,5	11,8	1,8	8,8	—	—	10,4
10,0	12,0	2,1	12,5	15,8	13,0	11,6

geeigneter Verdünnung tatsächlich eine größere Proliferationsgeschwindigkeit als in unverdünntem Styrol erhalten.

#### Diskussion

Die Ergebnisse der Proliferationsversuche lassen erkennen, daß die höhere Proliferationsgeschwindigkeit in den Cyclohexan- und Methanol-systemen wahrscheinlich in allen Fällen ausreicht, um das frühere Auftreten der ersten Popcornpolymerteilchen in den entsprechenden Monomermischungen (Tab. 1) gegenüber demjenigen mit Benzol zu erklären. Man kann daher aus den Versuchsergebnissen nicht ohne weiteres auf eine frühere Bildung der molekularen Popcornkeime in den Systemen mit schlechterem Lösungsmittelcharakter für das entstehende Polymere schließen. Dagegen ist die Abhängigkeit der Proliferationsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelgüte eindeutig nachgewiesen.

Da größere chemische Effekte bei den verwendeten Lösungsmitteln unwahrscheinlich sind, muß zur Erklärung der beobachteten Einflüsse die Abhängigkeit der Molekülgestalt von der Lösungsmittelgüte herangezogen werden. Es ist schon seit langem bekannt, daß eine Verschlechterung der Lösungsmittelgüte zu einer Herabsetzung der mittleren Knäueldimensionen der gelösten Polymermoleküle führt. Das äußert sich sowohl in der Viskositätszahl gelöster Polymerer als auch im Quellungsgrad vernetzter und (bei hohem Fällungsmittelzusatz) unvernetzter Polymerer. Quantitative Angaben für das Benzol—Methanol-System wurden schon vor längerer Zeit von *Breitenbach* und *Frank*<sup>2</sup> gemacht (Tab. 4).

Nach den heutigen Vorstellungen ändert sich der lineare Expansionsfaktor der Knäuelmoleküle mit  $[\eta]^{1/2,43}$ ; man erhält beim Übergang von einer Benzollösung zu einem Gemisch mit 66,7 Vol. % Methanol eine Verminderung der mittleren Knäueldimensionen auf rund 40% oder eine

<sup>2</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. 77, 206 (1946).

Tabelle 4. Viskositätszahlen  $[\eta]$  und Quellungsgrade von Polystyrolen in Benzol—Methanol-Gemischen bei 20° C

Methanol Vol. %	unvernetztes Polystyrol $[\eta]$	Polystyrol Quellungs- grad	vernetztes Polystyrol (0,12% p-DVP) Quellungsgrad
0	240		24
10	209		15
20	137		11
25			6,4
30		3,8	3,8
40		2,6	2,6
50		2,0	2,0
66,7		1,6	1,6

Erhöhung der mittleren Segmentkonzentration im Polymerknäuel auf das 15fache.

Nach unseren Ergebnissen liegt im Methanolsystem das Proliferationsoptimum bei etwa 30 bis 40 Vol. % Methanol; wenn wir die Lösungsmittelgüte des Styrol etwa gleich der des Benzols setzen und die Relativwerte bei 20° auch bei der Reaktionstemperatur von 70° C als gültig annehmen, so bedeutet das eine Erhöhung der mittleren Segmentkonzentration im Polymerknäuel gegenüber dem Benzolsystem auf das sechs- bis neunfache. Es findet zwar in den Styrol—Methanol-Systemen auch eine beträchtliche Anreicherung des Styrols in den Polymerknäueln statt<sup>3</sup>, während im Benzol—Styrol-System eine gleichmäßige Verteilung des Monomeren zwischen Knäuel und Außenflüssigkeit angenommen werden kann; diese Anreicherung ist aber wahrscheinlich doch nicht die entscheidende Größe. Quantitative Angaben über die für die proliferierende Polymerisation optimale Knäuelschrumpfung und die dadurch bestimmte Segmentdichte im Knäuel sind wegen der verschiedenen Temperaturen, bei welchen die Proliferation (70° C) und die Polymercharakterisierung (20° C) durchgeführt wurden, noch nicht möglich.

<sup>3</sup> J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 76, 282 (1946).