

## Über die Proliferationsfähigkeit hochvernetzter glasiger Polymerer

Von

**J. W. Breitenbach und I. Fučík**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

*(Eingegangen am 11. September 1968)*

Die Modifizierung hochvernetzter Styrol—Divinylbenzolcopolymerisate durch Zusatz von Verdünnungsmitteln bei der Polymerisation führt zur Bildung proliferationsfähiger Polymerer. Es besteht ein enger optimaler Zusammensetzungsbereich. Der Zusammenhang der Proliferationsfähigkeit mit Gleichgewichtsquellung, permanenter Porosität und Gehalt an anhängenden Doppelbindungen wird untersucht; die Morphologie des Proliferationsprozesses wird in mikrokinematographischen Zeitrafferaufnahmen festgehalten.

The modification of highly crosslinked styrene—divinylbenzene copolymers by adding diluents to the polymerizing system yields polymers showing proliferous polymerization. There exists an optimum concentration range of diluent. The correlation of proliferous polymerization to equilibrium swelling, permanent porosity, and content of pendent double bonds is investigated. The morphology of the proliferation process is observed in micro time lapse motion pictures.

Über das proliferierende Wachstum glasartiger Styrol-Divinylbenzolcopolymerer wurde schon berichtet<sup>1</sup>.

Diese Versuche haben gezeigt, daß Styrol—p-Divinylbenzolcopolymerer aus Monomeransätzen mit 2,5—5 Gew. % p-Divinylbenzol (Polymerisation mit 0,5 Gew. % Benzoylperoxid bei 90° C) bei Quellung in Styrol Gelsysteme liefern, die, wahrscheinlich infolge des Vorhandenseins anhängender Doppelbindungen, mit dem sich in ihrem Inneren polymerisierenden Styrol Keime von Popcornpolymeren bilden, die dann Proliferation zeigen, wobei unter Umständen das gesamte ursprünglich vorhandene glasige Polymere auf-

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und I. Fučík, *Polymer Letters* **5**, 993 (1967).

gezehrt werden kann. Systeme mit höherem Gehalt an Divinylbenzol liefern keine proliferationsfähigen Polymeren.

Weiters wurde gezeigt, daß die Proliferationsgeschwindigkeit von Styrol—Divinylbenzol-Popcornpolymeren durch den Zusatz eines Fällungsmittels für das Polymere erhöht wird<sup>2</sup>.

Fußend auf den angeführten Ergebnissen wurde versucht, eine Proliferationsfähigkeit hochvernetzter glasiger Polymerer durch Zusatz von Verdünnungsmitteln bei ihrer Bildung zu erreichen. Man kommt damit in das Gebiet der Entstehung von Polymeren mit permanenter Porosität, wie sie von *Millar* et al.<sup>3</sup> beschrieben wurden. In letzter Zeit wurde dieses Gebiet von *Seidl*, *Malinsky*, *Dušek* und *Heitz*<sup>4</sup> zusammenfassend dargestellt. Die permanente Porosität von Polymeren ist ein von der Popcornstruktur durchaus unterschiedliches Phänomen, und eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist es, eine eventuelle Korrelation zwischen den beiden Erscheinungen zu untersuchen. Als Verdünnungsmittel dienten Toluol, ein gutes Lösungs- und Quellungsmittel für Polystyrol, und Isooctan, ein sehr schlechtes Lösungsmittel.

#### Modifizierung durch Zusatz von Toluol

In der ersten Versuchsreihe wurde Toluol als Verdünnungsmittel verwendet.

Gemische von Styrol (40 g), technischem Divinylbenzol\* (18,85 g) und Benzoylperoxid (0,177 g) mit verschiedenen Mengen Toluol wurden bei 85° C durch 4,5 Stdn. polymerisiert und dann bei 100° C durch 12 Stdn. nachpolymerisiert. Es wurden durchwegs homogene glasige Polymerisate ohne jeden Anteil von Popcornsubstanz erhalten.

Die Polymerisate wurden mit Benzol extrahiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Untersuchung im Polarisationsmikroskop bestätigte, daß Popcornpolymersubstanz nicht vorhanden war. Die Gleichgewichtsvolumsquellung der Polymeren in Toluol wurde durch direkte Volumsmessung am trockenen und gequollenen Polymeren in einem geeichten Glasgefäß mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit bestimmt. Das Volumen ist daher die Summe an Polymer- und Porenvolumen. Außerdem wurde ihr Verhalten in Styrol bei 70° C für eine Reaktionsdauer von 46 Stdn. bestimmt.

Der Quellungsgrad der Polymeren nimmt mit dem Gehalt an Verdünnungsmittel im Polymerisationsansatz stetig zu, was qualitativ mit den Ergebnissen von *Millar*<sup>3</sup> übereinstimmt.

\* Die Zusammensetzung des verwendeten techn. Divinylbenzols wurde gaschromatographisch bestimmt: 58,4% Divinylbenzol; 38,5% Äthylvinylbenzol; 1,6% Diäthylbenzol; 1,0% Naphthalin.

<sup>2</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. Sulek*, *Mh. Chem.* **99**, 1130 (1968).

<sup>3</sup> *J. R. Millar*, *D. G. Smith*, *W. E. Marr* und *T. R. E. Kressman*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 218.

<sup>4</sup> *J. Seidl*, *J. Malinsky*, *K. Dušek* und *W. Heitz*, *Fortschr. der Hochpolym.-Forsch.* **5**, 113 (1967).

Die Gewichtszunahme nach der Reaktion in Styrol wurde nach Extraktion und Trocknung der Polymeren bestimmt, gibt also den Zuwachs an Polymersubstanz an. Bei den Proben bis 40 Vol% Toluol bestand dieser Zuwachs aus homogener glasiger Substanz, bei 45% treten kleine Pünktchen von Popcornpolymeren auf, bei 50% war der Anteil an Popcornpolymeren schon beträchtlich, bei 55, 60 und 65% ganz überwiegend. Bei den höheren Toluolgehalten treten Popcornpolymere wieder

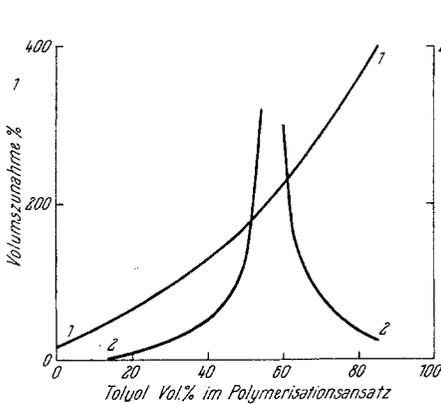


Abb. 1

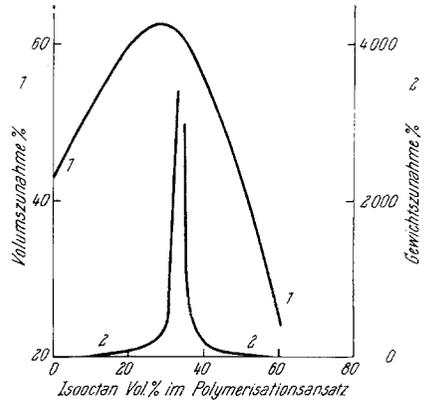


Abb. 2.

Abb. 1. Toluol-modifizierte hochvernetzte Styrol—Divinylbenzolcopolymeren. 1 Gleichgewichtsquellung in Toluol. 2 Copolymerisation mit Styrol

Abb. 2. Isooctan-modifizierte hochvernetzte Styrol—Divinylbenzolcopolymeren. 1 Gleichgewichtsquellung in Toluol. 2 Copolymerisation mit Styrol (nach 94 Stdn.)

nur in untergeordneten Mengen auf. Man kommt zu dem Ergebnis, daß bei einem bestimmten Toluolgehalt im Ansatz Polymere mit optimaler Wachstumsfähigkeit gebildet werden und daß dieses Optimum auch einer maximalen Bildung von Popcornpolymeren (Proliferationsmaximum) entspricht. Optimale Proliferation zeigen diejenigen Polymeren, bei welchen, von niederen Toluolgehalten kommend, die Ausbildung einer permanenten Porosität (Makroporosität) einsetzt. Nach Angaben von *Millar*<sup>3</sup> ist das nämlich für einen Ansatz mit 19 Gew. % *DVB* bei etwa 57 Vol% Toluol der Fall; das Proliferationsmaximum liegt bei etwa 58 Vol%.

Modifizierung durch Zusatz von Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan)

Es ist bekannt, daß ein schlechtes Lösungsmittel einen stärkeren Einfluß sowohl auf den Proliferationsprozeß als auch auf die Bildung makroporöser Polymerer hat. Der Zusammenhang beider Erscheinungen wurde

in Systemen mit Isooctan als Verdünnungsmittel untersucht. Es wurde der gleiche Polymerisationsansatz wie vorher verwendet, nur eben Isooctan an Stelle von Toluol als Verdünnungsmittel. Die bei den verschiedenen Verdünnungsgraden gebildeten Polymeren sind alle isotrop und popcornfrei.

Die Gleichgewichtsquellung dieser Polymeren ist geringer als die der mit Toluol als Verdünnungsmittel erhaltenen; sie erreicht bei den mit etwa 30 Vol% Isooctan gebildeten ein Maximum. Dieses Maximum ist durch den entgegengesetzten Einfluß der Verdünnungs- und Fällungsfunktion des Isooctans bedingt. Die Wachstums- und Proliferationsfähigkeit in Styrol besitzt ebenfalls ein stark ausgeprägtes Maximum. Die ersten Spuren von Popcornpolymeren wurden beim Wachstum der bei Zusatz von 23 Vol% Isooctan erhaltenen Polymeren beobachtet. Erst bei den 31- bis 37,5-Vol%-Polymeren bestand das Wachstumsprodukt überwiegend aus Popcornmaterial. Bei den Proben von 40 Vol% Isooctan aufwärts konnte in den Wachstumsprodukten kein Popcornpolymeres festgestellt werden.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß bei Verwendung von Isooctan als Verdünnungsmittel die proliferationsfähigen Polymeren bei geringerer Verdünnung gebildet werden als in den Toluolssystemen.

Es ist bekannt, daß mit Isooctan auch die permanente Porosität in den Polymeren bei geringerer Verdünnung auftritt als mit Toluol. Um diesen Zusammenhang quantitativ zu bestimmen, wurde die Porosität der Polymeren gemessen. Die Porosität wurde pyknometrisch aus dem Unterschied der wahren Dichte der Polymersubstanz ( $\rho$ ) und der scheinbaren Dichte des porösen Polymeren ( $\rho'$ ) erhalten. Die wahre Dichte wurde mit Methanol, die scheinbare mit Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit erhalten. Die Porosität  $P$  wird als prozentueller Anteil an

Porenvolumen am Gesamtvolumen angegeben: 
$$P = 100 \left( 1 - \frac{\rho'}{\rho} \right).$$

Bei kleinen Isooctanzusätzen entstehen Polymere mit geringer Porosität; diese nimmt mit steigender Verdünnung stetig zu und erreicht bei 60 Vol% Isooctan eine Wert von 73 Vol%. Im Bereich der starken Proliferation liegt die Porosität in dem engen Bereich von 31 bis 36 Vol%.

### Anhängende Doppelbindungen

Bei der Proliferation der Styrol—Divinylbenzolcopolymeren in monomeren Styrol spielen sicher die anhängenden Doppelbindungen eine ausschlaggebende Rolle. Es wurde daher ihre Konzentration in den Polymeren quantitativ durch Infrarotspektroskopie bestimmt\*.

\* Herrn Prof. Dr. J. Derkosch danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung der IR-Messungen.

Zur Eichung der IR-Messungen wurde durch thermische Polymerisation von gereinigtem technischen Divinylbenzol (Gehalt an *DVB* 57,0%) bei 80° C zu kleinem Umsatz (~ 2%) ein lösliches Polymeres hergestellt, durch Umfällung vom Polymeren befreit und getrocknet. Der Gehalt dieses Polymeren an anhängenden Doppelbindungen wurde bromometrisch zu 0,45 Mol Doppelbindung in 100 g Polymeren bestimmt. Dieses Polymere wurde mit

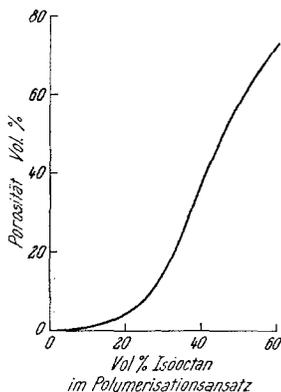


Abb. 3.

Abb. 3. Porosität der Isooctan-modifizierten Polymeren

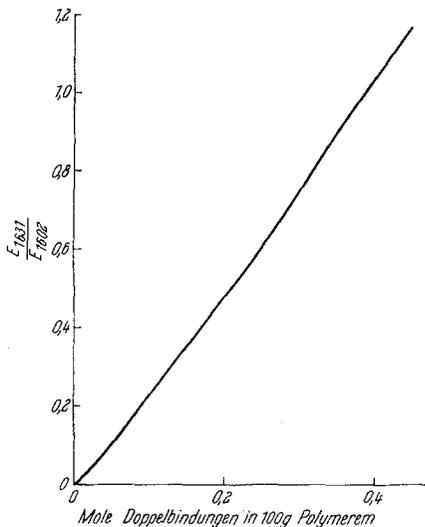


Abb. 4.

Abb. 4. Eichkurve für die IR-spektroskopische Bestimmung anhängender Doppelbindungen in Styrol—Divinylbenzolecopolymeren

reinem Polystyrol (0 bis 93%) gemischt und das Infrarotabsorptionsspektrum in Nujol gemessen. Als charakteristisch für die anhängenden Doppelbindungen erwies sich die Bande bei 1631  $\text{cm}^{-1}$ . Das Verhältnis der Höhen der Maxima bei 1631 und 1602  $\text{cm}^{-1}$  zeigte eine einfache Korrelation zum Doppelbindungsgehalt der Proben.

Die Styrol—Divinylcopolymeren mußten zur infrarotspektroskopischen Untersuchung sehr fein zerrieben werden, die maximale zulässige Korngröße beträgt etwa 20  $\mu$ . Die Zerreibung erfolgte in einem elektromagnetischen Vibrator in einer rostfreien Hohlkugel mittels einer rostfreien Stahlkugel unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. 75 mg der fein verriebenen Probe wurden in 0,5 ml Nujol verteilt und in einer Schichtdicke von 0,1 mm aufgenommen.

In Tab. 1 sind die gefundenen Gehalte der Polymeren an anhängenden Doppelbindungen gegen die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes (Vol% Isooctan) angegeben.

Alle Polymeren enthalten anhängende Doppelbindungen, und zwar viel mehr, als für eine homogene Copolymerisation zu erwarten wäre. Das

Tabelle 1. Anhängende Doppelbindungen in den Styrol—Divinylbenzocopolymeren

Vol. % Isooctan	Mol% anhängende Doppelbindungen	% des im Ansatz vorhandenen Divinylbenzols
0	2,5	16,0
9	2,0	12,7
16	1,7	10,8
23	1,5	9,5
28	1,7	10,8
34	2,6	16,5
40	3,6	22,9
60	3,4	21,6
70	2,8	17,8

spricht für eine Herabsetzung der Copolymerisationsgeschwindigkeit der anhängenden Doppelbindungen durch das Polymergerüst.

Der Doppelbindungsgehalt bewegt sich innerhalb enger Grenzen; bemerkenswerter Weise zeigt er im Gebiete des Proliferationsoptimums einen deutlich ausgeprägten Anstieg, um bei höheren Isooctanzusätzen wieder abzufallen.

### Morphologie der Proliferation

Bei der Proliferation von Popcornpolymeren sind die Zerteilungsphänomene besonders auffällig. Bei den hier untersuchten glasigen Polymeren kann daneben das Wachstum länglicher und kugelförmiger Formen aus dem glasigen Material heraus beobachtet werden. Wir haben diesen Vorgang mittels mikrokinematographischer Zeitrafferaufnahmen\* sichtbar gemacht und bringen hier einige charakteristische Bilder aus diesem Film.

Das untersuchte Objekt war ein glasiges Polymerisat mit permanenter Porosität, das mit einem Zusatz von 33 Vol. % Isooctan bei der Polymerisation gewonnen worden war. Seine Volumsquelle in Toluol betrug bei 20° C 62%, seine Porosität 22 Vol. % und der Gehalt an anhängenden Doppelbindungen 2,6 Mol%. Es handelt sich um das Polymerisat mit der größten Proliferationsgeschwindigkeit.

Kleine Stückchen dieses Polymeren wurden auf einem geeigneten Objektträger in reines Styrol eingebracht, luftdicht abgeschlossen und während der ganzen Dauer der mikroskopischen Beobachtung auf etwa 68° C gehalten.

Abb. 5 zeigt den Ausgangszustand einer solchen Probe; sie ist optisch völlig isotrop. Nach etwa 4,5 Stunden werden die ersten Anzeichen der Proliferation sichtbar. In Abb. 6 ist der Zustand nach 9,65 Stunden, in

\* Die mikrokinematographische Zeitraffereinrichtung wurde aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angeschafft. Wir möchten auch hier unseren Dank für diese großzügige Unterstützung zum Ausdruck bringen.

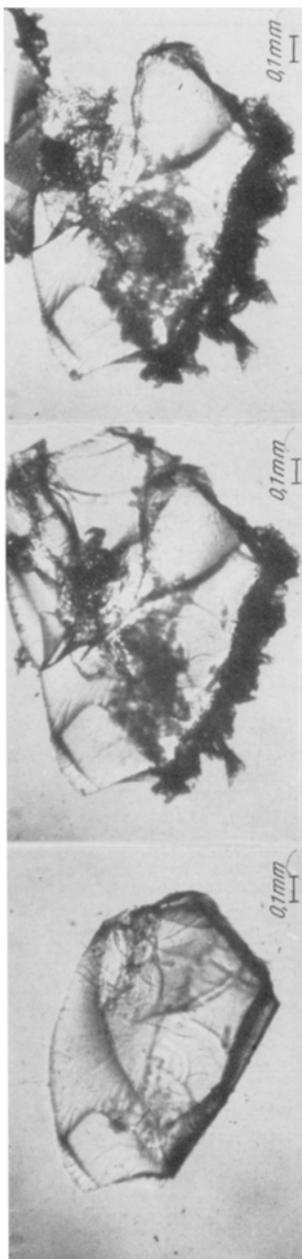


Abb. 5

Abb. 6

Abb. 7



Abb. 8

Abb. 9

Abb. 10

Abb. 7 nach 11,08 Stunden wiedergegeben. Die optisch anisotropen Proliferationsprodukte sind in der Abbildung durch ihre dunklere Färbung gekennzeichnet. Das Herauswachsen dieser Produkte aus dem glasigen Ausgangsmaterial ist deutlich zu erkennen; im Film kann man auch sehr schön die Bildung neuen Materials an der Spitze der Proliferationsprodukte beobachten. Abb. 8 bis 10 zeigt die Proliferation einer Probe aus dem gleichen Material, bei der es zur Bildung kompakterer kugeligter Formen, die dicht auf der Oberfläche des glasigen Materials sitzen, kommt. In Abb. 8 ist wieder der Anfangszustand, in Abb. 9 der Zustand nach 10,37 Stunden und in Abb. 10, bei stärkerer Vergrößerung, die mittlere Partie dieser Probe wiedergegeben, in der neben den kugeligen Bildungen merkwürdige geschlungene Formen auftreten.

### Diskussion

Der Zusatz inerter Verdünnungsmittel zum System Styrol—19 Gew.% Divinylbenzol führt zwar nicht zur Bildung von Popcornpolymeren bei der Polymerisation, doch besitzen die unter bestimmten Bedingungen gebildeten glasigen Copolymeren im Gegensatz zu den im unverdünnten System erhaltenen die Fähigkeit zur Bildung von Popcornpolymeren (Proliferation) in reinem Styrol.

Die Polymeren, die bei Zusatz von Toluol, einem guten Lösungs- und Quellungsmittel, entstehen, zeigen einen mit zunehmender Verdünnung ansteigenden Gleichgewichtsquellungsgrad. Das Einsetzen der Proliferationsfähigkeit erfolgt etwa beim gleichen Quellungsgrad wie bei den Polymeren, die ohne Toluolzusatz bei kleineren Gehalten an Divinylbenzol gebildet wurden. Allerdings tritt bei den Polymeren mit hohem Vernetzungsgrad im gleichen Bereich auch permanente Porosität auf.

Die Bedeutung der permanenten Porosität wurde bei den unter Isooctanzusatz erhaltenen Polymeren eingehender untersucht. Es zeigt sich, daß Polymere mit permanenter Porosität schon bei geringeren Quellungsgraden proliferationsfähig sind als nichtporöse Polymere. Nach der herrschenden Ansicht ist das Auftreten permanenter Porosität durch eine Heterogenität in der Verteilung der Vernetzungsstellen bei der Polymerisation bedingt. Das gleiche Phänomen dürfte daher auch für die Proliferationsfähigkeit von Bedeutung sein.

Die hier beschriebenen Polymeren wurden durch Polymerisation in Substanz hergestellt. Es ist aber ebenso möglich, die Suspensionstechnik anzuwenden und damit die Polymeren als kleine proliferationsfähige Kügelchen zu erhalten. Nach der Proliferation besitzen diese Partikel dann die Struktur von Popcornpolymeren, was für ihre Verwendung von Interesse sein kann.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Max-Buchner-Forschungsförderung durchgeföhrt.