

Popcornpolymerbildung bei der Polymerisation von n-Butylmethacrylat

Kurze Mitteilung

Von

J. W. Breitenbach und **H. Goldenberg**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 30. August 1972)

Die Bildung von Popcornpolymeren (*PCP*) bei der Polymerisation von Acrylsäureestern ist schon lange bekannt, und zwar zeigt das Methylacrylat im Vergleich zum Äthyl- und n-Butylacrylat die größte Tendenz in dieser Richtung¹⁻³. Wir haben einige Methacrylsäureester auf ihre Fähigkeit Popcornpolymere zu bilden untersucht, und zwar den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl- und *i*-Butylester. Unter diesen Substanzen ist die *PCP*-Bildung beim n-Butylester am besten ausgeprägt und wir teilen im folgenden einige charakteristische Ergebnisse für diesen Ester mit.

Nach früheren Erfahrungen sind niedrige Polymerisationstemperaturen für das Auftreten von Popcornpolymeren günstig; es wurde daher das Temperaturintervall von 25 °C bis 50 °C gewählt; als Starter wurde Azoisobutyronitril (*AIBN*) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Bildung von *PCP* ist auf ein recht enges Temperaturintervall beschränkt. In diesem Temperaturintervall spielt dann die Starterkonzentration eine ausschlaggebende Rolle. Bei 25 °C ist die mit $1 \cdot 10^{-5}$ Molen *AIBN* pro Mol Monomeres (und darunter) erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering, um innerhalb eines halben Jahres zu *PCP*-Bildung zu führen. Mit hoher *AIBN*-Konzentration ($5 \cdot 10^{-3}$ Mole/Mol Monomeres und darüber) findet zwar rasche Polymerisation statt, die Popcornpolymerbildung bleibt aber aus.

Der Einfluß der Starterkonzentration auf die Wachstumsgeschwindigkeit (Proliferation) von *PCP* wurde getrennt untersucht. Dazu wurde das bei 25 °C mit $1 \cdot 10^{-4}$ Molen *AIBN* pro Mol Monomeres bei vollständigem Bruttoumsatz erhaltene *PCP* verwendet (Tab. 2).

Mit einer Starterkonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol *AIBN* pro Mol Monomeres ist im Temperaturintervall von 13 °C bis 50 °C kein Wachstum des *PCP*-Keimes zu beobachten. Ein Zehntel dieser Starterkonzentration im Monomeren führt bei 25 °C bis 38 °C zu einer gut meßbaren

Tabelle 1. Popcornpolymerbildung bei der Polymerisation von n-Butylmethacrylat

Polymerisationstemperatur	AIBN, Mol/Mol Monomeres	Dauer bis zum Auftreten der ersten PCP-Teilchen*, Tage	Bruttoumsatz (%) zu diesem Zeitpunkt	Anteil an PCP bei 100% Bruttoumsatz
25 °C	$5 \cdot 10^{-3}$	—		
	$1 \cdot 10^{-3}$	20	40,5	2
	$5 \cdot 10^{-4}$	26	35,6	16
	$1 \cdot 10^{-4}$	42		25
	$5 \cdot 10^{-5}$	70		80
	$1 \cdot 10^{-5}$	nach 165 Tagen keine PCP-Bildung		
	$5 \cdot 10^{-6}$			
32 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	18	34	
	$1 \cdot 10^{-4}$	28		
38 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	20		15
50 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	2	17**	
	$1 \cdot 10^{-4}$	4	16	
	$5 \cdot 10^{-5}$	6	16,8	
	$1 \cdot 10^{-5}$	15	17	

* Die Angaben beziehen sich auf die Polymerisation von 2 ml Monomeres.

** Bei 50 °C tritt keine makroskopische PCP-Phase auf. Nach der angegebenen Zeit trüben sich die Proben. Die Trübung ist durch mikroskopisch kleine PCP-Teilchen verursacht.

Tabelle 2. Proliferation von n-Butylmethacrylat-PCP in n-Butylmethacrylat

Proliferations-temperatur	AIBN, Mol/Mol Monomeres	Proliferations-dauer (h)	relatives Wachstum $\frac{E}{A} - 1$ *
13 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	120	0
25 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	24	0
	$5 \cdot 10^{-5}$	5	0,03
	$5 \cdot 10^{-5}$	8	6
	$5 \cdot 10^{-5}$	15	170
	0	8	20
38 °C	$5 \cdot 10^{-5}$	24	3,7
50 °C	$5 \cdot 10^{-4}$	5	0

* A = Anfangsgewicht des PCP; E = Endgewicht des PCP,

Proliferation; am schnellsten erfolgt das Wachstum aber bei 25 °C ohne Starterzusatz.

Die Bildung der ersten *PCP*-Partikel ist in diesem System auch unter den günstigsten Bedingungen ein langsamer und an verhältnismäßig hohe Polymerisationsumsätze gebundener Prozeß; das Wachstum des Keimes im Monomeren kann dagegen unter günstigen Bedingungen zu einer ungewöhnlich raschen Umwandlung des Monomeren in *PCP* führen. So wurde mit $5 \cdot 10^{-5}$ Mol *AIBN*/Mol Monomeres ein 100proz. Umsatz des Monomeren bei 25 °C in sicher weniger als 15 Stdn. erreicht, was aber keinesfalls die höchste erreichbare Umsatzgeschwindigkeit sein dürfte.

Sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch besonders die Abhängigkeit von der Starterkonzentration zeigen, daß ein zu großes Angebot an Primärradikalen ungünstig für den Prozeß ist. Die plausibelste Erklärung dafür ist die Teilnahme der leichtbeweglichen Primärradikale an der Abbruchsreaktion mit den sonst sehr langlebigen wachsenden *PCP*-Radikalketten.

Über die Proliferationsfähigkeit von *n*-Butylmethacrylat-*PCP* in anderen Monomeren werden wir später berichten.

Literatur

- ¹ J. W. Breitenbach und R. Raff, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1107 (1936).
- ² J. W. Breitenbach und A. Fally, Mh. Chem. **82**, 1118 (1951).
- ³ J. W. Breitenbach und H. Burgmann, Kolloid Z. **214**, 101 (1966).