

Bildung von Vinylacetat-Popcornpolymeren bei extrem niedrigem Polymerisationsumsatz

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach und **F. M. Ollram**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. März 1974)

Während über das Wachstum von Popcornpolymeren (*PCP*) schon recht konkrete und experimentell gut belegte Vorstellungen entwickelt wurden, ist über den Mechanismus der Keimbildung noch verhältnismäßig wenig bekannt. Dieser Keimbildung geht nicht immer der Übergang des sich polymerisierenden Systems in ein makroskopisches Gel voraus.

Bei der Copolymerisation von Styrol und p-Divinylbenzol (*DVB*) beobachtet man bei einem Ansatz mit 0,35 Mol% *DVB* und einer Polymerisationstemperatur von 70 °C das erste *PCP*-Teilchen bei einem Polymerisationsumsatz von 1,1%, frei beweglich in dem flüssigen Polymerisationsansatz¹. Wie schon früher gezeigt wurde, ist unter diesen Bedingungen die Anzahl der Vernetzungsstellen im Polymeren zwar noch äußerst gering², die Konzentration der anhängenden Doppelbindungen und die gegenseitige Durchdringung der Polymermolekülknäuel vielleicht aber ausreichend, um eine Reaktion zwischen Polymerknäueln in der Lösung möglich zu machen.

Bei weitaus geringeren Polymerisationsumsätzen werden Popcornpolymereteilchen bei der Copolymerisation von Vinylacetat mit geringen Anteilen von Divinylsuccinat oder Divinyladipat gebildet³. Es wurden Versuche mit gravimetrischer und mit dilatometrischer Umsatzbestimmung durchgeführt; in allen Fällen wurden die Monomeren sorgfältig gereinigt und die Polymerisationsansätze im Hochvakuum entgast.

Ein Monomeransatz von Vinylacetat mit 1,02 Mol% Divinyladipat wurde im Dilatometer 50 Stunden auf 52,4 °C gehalten; der Stand des Meniskus blieb unverändert, es erfolgte keine Polymerisation. Anschließend wurde die Probe im Thermostaten mit Duranglasfenster mit einer

500 Watt-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt (Probenabstand etwa 17 cm). Es erfolgte nun eine Kontraktion, deren Geschwindigkeit (vielleicht bedingt durch geringe Intensitätsschwankungen) nicht völlig gleichmäßig war; nach 325 Min. wurde ein Polymerisationsumsatz von 0,077% erreicht. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Auftreten eines gerade sichtbarwerdenden Polymerteilchens beobachtet, u. zw. an der Wand des Dilatometerkolbens. Um über die Natur des Teilchens völlig sicher zu sein, blieb die Lichtquelle noch 15 Min. eingeschaltet. Innerhalb dieser Zeit erreichte das Teilchen Dimensionen von etwa 1 mm und wuchs dann im Dunkeln weiter. Kurz nachher löste es sich von der Wand und sank zum Boden des Dilatometerkolbens ab. Abb. 1 zeigt den Zustand 32 Min. nach der ersten Beobachtung des Teilchens. Das weitere Wachstum (im Dunkeln) verlief so rasch, daß durch die freiwerdende Reaktionswärme eine ständige Dampfblasenbildung am wachsenden Popcornpolymerteilchen einsetzte, was eine dilatometrische Beobachtung unmöglich machte. Abb. 2 zeigt den Zustand 14 Min. nach Abb. 1, Abb. 3 beim Abbruch des Versuches, 21 Min. nach Abb. 1.

Die in dieser Wachstumsphase gebildeten *PCP* haben eine sehr lockere Struktur; das in Abb. 3 gezeigte *PCP* wiegt z. B. 0,61 g, das sind rund 4% des eingesetzten Monomeren. Immerhin ist das noch etwa das 50fache der Menge des entstandenen löslichen Polymeren.

Eine andere Vinylacetatprobe ergab mit 1 Mol% Divinyladipat in zwei Parallelversuchen im Dunkeln bei 50 °C *PCP*-Bildung nach 90 bzw. 105 Min., mit einem Umsatz an löslichem Polymeren von etwa 0,05% (nach Ausfällen des Polymeren gravimetrisch bestimmt).

Mit diesem Monomeren wurde auch mit 0,5 Mol% Divinyladipat ein photochemischer Versuch bei 18,5 °C ausgeführt. Bei dieser Temperatur trat bei reinem Vinylacetat auch nach längerer Zeit keine thermische Polymerisation auf. Die Intensität der Lichtquelle war etwa die gleiche wie bei dem früheren Versuch. Das erste *PCP*-Teilchen wurde nach einer Bestrahlungsdauer von 925 Min. bei einem Umsatz in der flüssigen Phase von 0,06% sichtbar. Die Lineardimensionen des *PCP*-Teilchens nahmen im Dunkeln in 30 Min. auf etwa das 5fache zu. Trotz der verhältnismäßig tiefen Temperatur erfolgte auch hier das Dunkelwachstum des *PCP* so rasch, daß die entwickelte Polymerisationswärme nach wenigen Minuten zur Bildung von Dampfblasen am *PCP* führte und eine weitere dilatometrische Verfolgung des Wachstums unmöglich machte.

Das Auftreten der *PCP*-Teilchen bei Polymerisationsumsätzen kleiner als 0,1% macht eine Keimbildung in homogener Phase sehr unwahrscheinlich und legt einen Einfluß der Gefäßwand nahe.

Verschiedenartige Vorbehandlung der Glasgefäße (starkes Erhitzen, Einwirkung von konzentrierter Säure oder Lauge) sowie Vergrößerung

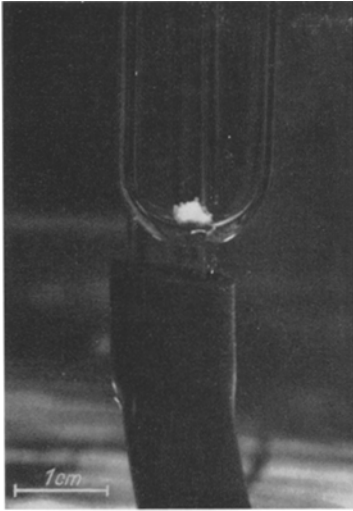


Abb. 1

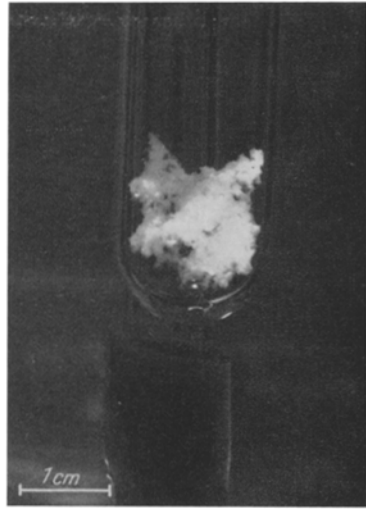


Abb. 2

Abb. 1. Popcornpolymerteilchen, 32 Min. nach erstem Sichtbarwerden

Abb. 2. Teilchen aus Abb. 1 nach 14 Min. Wachstum

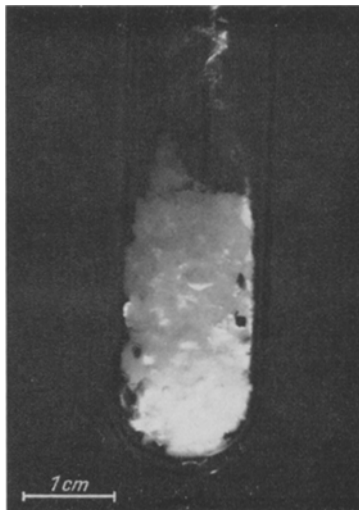


Abb. 3. Teilchen aus Abb. 1 nach 21 Min. Wachstum

der Oberfläche auf das 3fache hatten tatsächlich großen Einfluß auf das System. Diese Effekte werden in ihren Einzelheiten noch untersucht. Für das hier behandelte Problem ist wichtig, daß in Vinylacetat mit 1 Mol% Divinyladipat in einem vorbehandelten Gefäß ein Popcornpolymerteilchen bei 50 °C nach einer Stunde Polymerisationsdauer auftrat, ohne daß im homogenen System überhaupt ein Polymerisationsumsatz nachweisbar war.

Das zeigt deutlich, daß in dem System Vinylacetat—Divinyladipat die Keimbildung zur Popcornpolymerisation unter Mitwirkung der Gefäßwand erfolgt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß Wandeffekte bei der Polymerisation ungesättigter Ester schon im Jahre 1936 beschrieben wurden⁴.

Literatur

- ¹ J. W. Breitenbach und H. Sulek, Makromolek. Chem. **108**, 255 (1967).
- ² J. W. Breitenbach und H. Dworak, Mh. Chem. **96**, 1878 (1965).
- ³ Über Vinylacetat-Popcornpolymere vgl. J. W. Breitenbach und B. Herrmann, Angew. Makromol. Chem. **10**, 197 (1970).
- ⁴ J. W. Breitenbach und R. Raff, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1107 (1936).

*Prof. Dr. J. W. Breitenbach
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich*