

Styrol—Allylmethacrylat-Popcornpolymere

Kurze Mitteilung

Von

Johann Wolfgang Breitenbach und Hans Goldenberg*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 19. November 1974)

Styrene—Allyl Methacrylate-Popcornpolymers

Die Bildung von Popcornpolymeren bei der Copolymerisation von Styrol mit doppelt-ungesättigten Verbindungen kann durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen bei so kleinen Umsätzen erfolgen, daß die Popcornpolymerteilchen isolierte, unabhängig bewegliche Teilchen in einer verdünnten Lösung des gleichzeitig entstandenen normalen Polymeren im Monomergemisch bilden¹. Für ein solches System können noch am ehesten quantitative Angaben über die Menge der gebildeten Vernetzungsstellen und anhängenden Doppelbindungen im Polymeren gemacht werden. Dadurch sollte eine Untersuchung des Zusammenhanges dieser Größen mit der Tendenz zur Popcornpolymerbildung möglich werden.

In der vorliegenden Arbeit wird Allylmethacrylat, eine Verbindung mit zwei gegen das Polystyrylradikal sehr ungleich reaktionsfähigen Doppelbindungen, als vernetzendes Agens herangezogen.

Die Versuche wurden mit hochgereinigten Substanzen und unter Anwendung der Hochvakuumtechnik durchgeführt. Styrol (*S*)—Allylmethacrylat (*ALM*)-Mischungen mit 2 bis 6 Gew% *ALM* wurden bei 70 °C ohne Anwendung eines Starters zur Reaktion gebracht.

Bei einem Gehalt des Ansatzes an *ALM* kleiner als 1% entstanden keine Popcornpolymeren. In allen Systemen entsteht auch lösliches *S—ALM*-Copolymeres.

Unter gleichen Bedingungen polymerisiert sich reines Styrol mit einer Geschwindigkeit von 0,19% Umsatz pro Stde. zu Polymeren

* Gegenwärtige Adresse: Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

Tabelle 1. *Bildung von Popcornpolymeren bei der Copolymerisation von Styrol mit Allylmethacrylat bei 70 °C*

Zusammensetzung der Monomeren-Mischung Gew% <i>ALM</i>	Reaktionsdauer bis zum Auftreten der ersten sichtbaren <i>PCP</i> -Teilchen, Stunden	Bemerkung
2,0	27 bis 28	bis 4% <i>ALM</i> sind die <i>PCP</i> -Teilchen beim ersten Auftreten in der flüssigen Phase leicht beweglich
3,0	22 bis 23	
3,5	23 bis 24	
4,0	26 bis 28	
5,0	35 bis 36	<i>PCP</i> -Teilchen in zähflüssigem System
6,0	49 bis 50	<i>PCP</i> -Teilchen in halbester gelartiger Masse

Tabelle 2. *Polymerisationscharakteristik der Popcornpolymerbildenden Systeme*

Gew% <i>ALM</i>	Reaktionsdauer, Stdn.	Umsatz, %	$[\eta]$ des Polymeren, ml g ⁻¹	Reaktionsdauer*, Stdn.	Umsatz, %	$[\eta]$ des Polymeren, ml g ⁻¹
2,0	20	3,9	250	27	5,4	252
3,0	20	4,0	235	23	4,4	205
3,5	20	3,6	233	24	4,7	236
4,0	20	3,6	267	28	5,1	269
5,0	20	3,9	268	36	7,1	291
6,0**	20	4,4	290	49	13,5	404

* Reaktionsdauer bis zum Auftreten der ersten *PCP*-Teilchen.

** Bei dieser Konzentration wurden Umsatz und $[\eta]$ auch bei kürzerer Reaktionsdauer bestimmt: 5^h: 1,15%, 270 ml g⁻¹; 10^h: 2,1%, 274 ml g⁻¹.

Tabelle 3. *Wachstum von Popcornpolymeren (3 Gew% *ALM*) in verschiedenen Styrol—Allylmethacrylatmischungen bei 70 °C durch 2 Stunden*

Zusammensetzung der Monomerenmischung Gew% <i>ALM</i>	Molverhältnis <i>ALM/S</i>	Wachstumsgrad Endgewicht/Anfangsgewicht
2,0	0,017	27,5
2,5	0,021	34,3
3,0	0,025	42,9
3,5	0,029	59,8
4,0	0,033	88,9
4,5	0,037	82,0
5,0	0,042	58,9
6,0	0,050	58,9

mit einem $[\eta] = 310 \text{ ml g}^{-1}$ (in Toluol), entsprechend einem mittleren Polymerisationsgrad von 6300.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Styrol—p-Divinylbenzolcopolpolymerisation besitzen hier die Polymerisate im Zeitpunkt des Auftretens der *PCP*-Teilchen einen kleineren $[\eta]$ -Wert als ein unter gleichen Bedingungen ohne Vernetzer gebildetes Polystyrol, was zweifellos auf eine Kettenübertragungsfunktion des Allylmethacrylates zurückzuführen ist. Durch das Gegeneinanderspiel der Kettenübertragung und der Vernetzung durch Allylmethacrylat werden die $[\eta]$ -Werte der mit verschiedenen *ALM*-Konzentration erhaltenen Polymerisate in recht engen Grenzen gehalten.

Die Wachstumfähigkeit der *S—ALM*-Popcornpolymeren wurde in verschiedenen *S—ALM*-Gemischen gemessen.

Diese Versuche lassen die starke Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit in den Popcornpolymerteilchen von dem Gehalt der Monomermischung an Allylmethacrylat und das Bestehen einer optimalen Zusammensetzung des Monomerengemisches für das Wachstum erkennen.

Für die auftretende Vernetzung und Popcornpolymerbildung sind zwei Prozesse wichtig: 1. die Bildung anhängender Doppelbindungen im Polymeren und 2. die Umwandlung der anhängenden Doppelbindungen in Vernetzungen. Bei den kleinen verwendeten Allylmethacrylatkonzentrationen kann man mit guter Näherung die Reaktivität der Styrolradikale allein berücksichtigen²; man hat dann vier Reaktivitätsverhältnisse, nämlich Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Styrolradikal mit Styrol zu derjenigen von Styrolradikal mit Methacrylatdoppelbindung im *ALM*, r_{11} , mit anhängender Methacrylatdoppelbindung im Polymeren, r_{12} , mit Allyldoppelbindung im *ALM*, r_{13} und mit anhängender Allyldoppelbindung im Polymeren, r_{14} .

Damit erhält man für die anhängenden Methacrylatdoppelbindungen im Polymeren A_1 als Bruchteile der Anfangsmenge an *ALM* (D_0) in Abhängigkeit vom noch nicht umgesetzten Bruchteil der Monovinylverbindung M/M_0 .

$$A_1/D_0 = \frac{1}{1 + (r_{13}/r_{11}) - (r_{13}/r_{12})} [(M/M_0)^{1/r_{12}} - (M/M_0)^{(1/r_{11} + 1/r_{13})}]$$

und entsprechend für die anhängenden Allyldoppelbindungen A_2

$$A_2/D_0 = \frac{1}{1 + (r_{11}/r_{13}) - (r_{11}/r_{14})} [(M/M_0)^{1/r_{14}} - (M/M_0)^{(1/r_{11} + 1/r_{13})}]$$

Mit der weiteren vereinfachenden (sicher nicht streng zutreffenden) Annahme

$$r_{12} = r_{11} \text{ und } r_{14} = r_{13}$$

ergibt sich für den Bruchteil an Vernetzungen

$$V/D_0 = [1 - (M/M_0)^{1/r_{11}}] [1 - (M/M_0)^{1/r_{13}}]$$

und schließlich für die Vernetzungsdichte im Polymeren, $V/(M_0 - M)$,

$$(V/M_0 - M) = (D_0/M_0) \frac{1}{1 - (M/M_0)} [1 - (M/M_0)^{1/r_{11}}] [1 - (M/M_0)^{1/r_{13}}]$$

wo $(M_0 - M)$ die umgesetzte Menge Monomeres ist. Die r_{11} - und r_{13} -Werte sind nicht bekannt. Zu einer Abschätzung wird man diejenigen für Styrol—Methylmethacrylat (0,5)³ und Styrol—Allylacetat (90)⁴ heranziehen können. Für den Versuch mit 3 Gew% Allylmethacrylat (etwa optimale Bedingung) steigt damit die Vernetzungsdichte von $0,55 \cdot 10^{-5}$ bei 1% Umsatz linear auf $2,4 \cdot 10^{-5}$ bei 4,4% Umsatz, bei welchen die ersten PCP-Teilchen beobachtet wurden. Bei einem mittleren Polymerisationsgrad der Primärpolymeren von etwa 4000 sind das 0,02 bis 0,1 Vernetzung pro Primärmolekül. Diese Vernetzungsdichte ist niedriger als in den bisher untersuchten analogen Popcornpolymer-bildenden Systemen.

Ein Umstand, der möglicherweise die Sonderstellung des Allylmethacrylates als Vernetzer erklären kann, ist die Kettenübertragungsfunktion der Allylgruppe. Es sind keine genauen Werte für die Übertragungskonstante der Allylgruppe gegen Styrol bekannt, man wird aber Werte im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} als plausibel betrachten können. Das würde zu einer Verzweigungsdichte durch Kettenübertragung von etwa 10^{-5} und unter günstigen Umständen zu einer ebenso großen Vernetzungsdichte führen, die in der gleichen Größenordnung wie die durch Copolymerisation erhaltene liegt.

Die Kettenübertragung durch die Allylgruppe und ihre geringe Copolymerisationsfähigkeit mit Styrol führen dazu, daß Allylmethacrylat ein schlechterer Popcornpolymerbildner für Styrol ist als z. B. p-Divinylbenzol. Erstaunlicherweise ist es aber in dieser Hinsicht dem Glykoldimethacrylat⁵ durchaus gleichwertig und in Beziehung auf Vermeidung der Gelbildung vor Entstehung von Popcornpolymeren sogar überlegen.

Literatur

¹ J. W. Breitenbach und H. Sulek, Makromol. Chemie **108**, 255 (1967);
J. W. Breitenbach und F. M. Ollram, Mh. Chem. **105**, 441 (1974).

² J. W. Breitenbach und H. Dworak, Mh. Chem. **96**, 1878 (1965).

- ³ *F. M. Lewis, F. R. Mayo und W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1701 (1945).*
- ⁴ *F. R. Mayo, F. M. Lewis und C. Walling, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1929 (1948).*
- ⁵ *J. W. Breitenbach, IUPAC, Internat. Symp. Macromol. Chem. Budapest 1969, 529.*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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