

Zur Kenntnis der Acrylnitril—Styrol-Copolymerisation

Die Zusammensetzung der Popcorn-Copolymeren*

Von

J. W. Breitenbach und H. Axmann**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1975)

Copolymerization of Acrylonitrile and Styrene. Composition of Popcorn Copolymers

A study of popcorn polymer formation and growth during copolymerization of acrylonitrile and styrene has been made. The popcorn copolymers generally have a higher content of acrylonitrile units than normal copolymers obtained under identical conditions. The causes and the importance of this phenomenon are discussed.

Aus den bekannten Copolymerisationsparametern für Acrylnitril ($r_{AN} = 0,04$) und Styrol ($r_S = 0,41$) folgt, daß die Copolymerisation von Acrylnitril und Styrol bei 70 °C in einer Monomerenmischung mit 38 Mol% Acrylnitril als sogenannte azeotrope Copolymerisation verläuft, d. h. auch das entstehende Copolymeres enthält 38 Mol% Acrylnitrilbausteine. Es entsteht bis zum vollständigen Umsatz ein Copolymeres gleichbleibender Zusammensetzung. Bei höheren Acrylnitrilgehalten im Monomeransatz wird Styrol im Polymeren angereichert, bei niedrigeren dagegen Acrylnitril (Abb. 1). Während bei niedrigeren Acrylnitrilgehalten die Polymerisation normal verläuft, kommt es bei höheren Gehalten zur Bildung von Popcornpolymeren¹. Tab. 1 unterrichtet über das Ausmaß dieser Erscheinung.

Höhere und niedrigere Polymerisationstemperaturen sind zur Popcornpolymerbildung weniger geeignet. Bei 90 °C liegt das Optimum etwa bei einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,80 bis 0,85 in der Monomerenmischung; die ersten Popcornpolymerteilchen treten nach etwa 20 Stdn. bei einem Polymerisationsumsatz von rund 40% auf.

* Herrn Prof. Dr. *Karl Kratzl* zum 60. Geburtstag.

** Dzt. Tordo Polymerchemie G.m.b.H., D-8201 Stephanskirchen.

Bei 50 °C kann man im gesamten Mischungsbereich keine Popcornpolymeren bei der Polymerisation feststellen. Zumindest zum Teil ist das auf ein zu hohes Molekulargewicht der entstehenden Copoly-

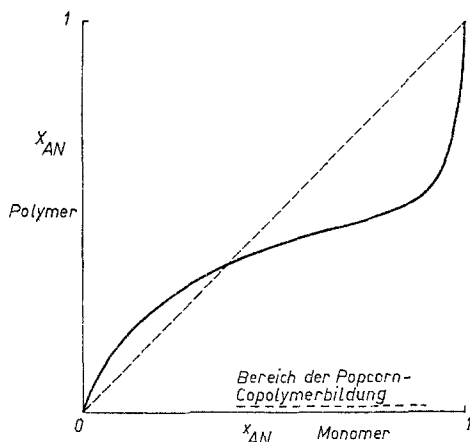


Abb. 1. Copolymerisation Acrylnitril—Styrol. Differentielle Copolymer-Zusammensetzung

Tabelle 1. *Popcorncopolymerbildung in Acrylnitril—Styrolmischungen bei 70 °C ohne Starterzusatz*

Monomeren- mischung: Molenbruch Acrylnitril, x_{AN}	Reaktionsdauer für erstes Auftreten von PC-Copolymeren, Std.n.	Polymerisations- umsatz bei dieser Reaktionsdauer, %	Anteil an PC- Copolymeren bei vollst. Polymerisations- umsatz, %
50	159	71	1
60	143	65	
65	52	32	8
70	44	24	2
75	52	33	0,4
80	20	11	0,05
85	40	20	*
90	38	45	*

* Kein Wachstum.

meren zurückzuführen, da mit Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff als Kettenüberträger ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Mol CCl_4 auf 1 Mol Monomergemisch) immerhin bei einem Polymerisationsumsatz von $\approx 80\%$ (Polymerisationsdauer ≈ 290 Std.n.) Popcornpolymerteilchen auftreten.

Die entstehenden Popcorncopolymeren bilden eine neue Phase in der Monomer—Polymer-Mischung. Da ihr Wachstum im Innern

dieser Phase erfolgt, muß ihre Zusammensetzung nicht mit der der gleichzeitig gebildeten normalen Polymeren identisch sein. Im folgenden werden Ergebnisse über die Zusammensetzung der Popcorncopolymeren mitgeteilt.

Bildung der Popcorncopolymeren

Für die Popcornpolymerbildung als gut geeignet erwies sich bei einer Polymerisationstemperatur von 70 °C ohne Starterzusatz ein

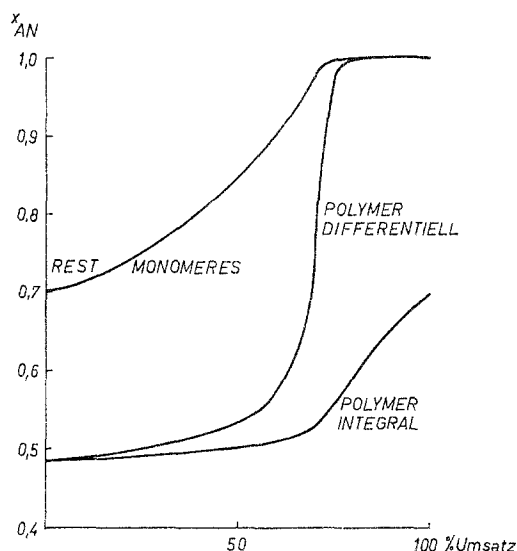


Abb. 2. Monomerenmischung Acrylnitril—Styrol mit Molenbruch Acrylnitril $x_{AN} = 0,70$. Zusammensetzungsänderungen in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz

Monomeransatz mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,70. Abb. 2 zeigt die für homogene Polymerisation zu erwartende Änderung der Zusammensetzung während der Polymerisation für dieses System.

Bei je höherem Umsatz die Popcorncopolymeren entstehen, um so mehr sollten sie sich in ihrer Zusammensetzung von dem bis dahin gebildeten normalen Copolymeren unterscheiden. Man würde danach Popcornpolymere mit den einem Molenbruch an Acrylnitril von etwa 0,5 bis 0,7 entsprechenden Stickstoffgehalten von 8 bis 14% erwarten. Analysen an solchen Substanzen zeigten aber Stickstoffgehalte von 18 bis 20%, entsprechend einem Molenbruch an Acrylnitril von etwa 0,85. Um die Popcorncopolymer-zusammensetzung möglichst gut definierten Bruttoumsätzen zuordnen zu können, wurden Versuche in dem 7 : 3-Acrylnitril—Styrol-System mit einem Zusatz von 20 Vol%

Butanon durchgeführt. Ein solcher Zusatz ändert die Copolymerisationsparameter nicht wesentlich, ist aber für die Bildung von Popcornpolymeren förderlich. Die ersten Popcornpolymerteilchen entstehen bei so geringem Polymerisationsumsatz, daß sie sich noch in einem flüssigen Medium befinden. Ein gut sichtbares Wachstum der Teilchen erfolgt aber erst bei weit fortgeschrittener Polymerisation.

Die Popcornpolymeren, die nach 120 Stdn. vorhanden sind, sind im Umsatzintervall von 40 bis 54% gewachsen, entsprechend einem Acrylnitril-Molenbruch von 0,80 bis 0,87 im Monomergemisch.

Tabelle 2. *Zusammensetzung der Copolymeren aus einem Monomeransatz mit $x_{AN} = 0,7$; 20 Vol% Butanon*

Polymerisationsdauer, Stdn.	Polymerisationsumsatz in homogener Phase, %	als PC-Polymeres, %	Stickstoffgehalt		Bemerkungen
			homogenes Copol., %	PC Copol., %	
14	6,3	0,01	8,7		erstes Auftreten von PCP
95	39,9	0,01			Wachstumsbeginn des PCP
120	53,9	0,6	9,4	18,5	weiteres Wachstum des PCP
183	67,3	3,2		18,8	

Dem entspricht bei homogener Polymerisation die Bildung eines Copolymeren mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,53. Das tatsächlich gebildete Popcornpolymere besitzt eine solche von 0,82. Für diese Diskrepanz können zwei Ursachen in Betracht gezogen werden. Einmal eine Verschiebung der Zusammensetzung des Monomergemisches durch präferentielle Aufnahme des Acrylnitrils bei der Quellung des Popcornpolymeren im Monomergemisch. Der erforderliche Wert der Acrylnitrilkonzentration wäre allerdings unwahrscheinlich hoch, nämlich ein Molenbruch von 0,98 bis 0,99 im Monomergemisch. Das legt die zweite Annahme nahe, daß die r -Werte für die Copolymerisation innerhalb der Popcornpolymerphase nicht mit denjenigen bei der normalen Copolymerisation identisch sind.

Wachstum (Proliferation) der Popcorncopolymeren

Die Acrylnitril—Styrol-Popcorncopolymeren besitzen eine sehr ausgeprägte Wachstumsfähigkeit (Proliferation) in Acrylnitril—Styrol-Monomermischungen. Das proliferierende Wachstum der Popcorn-

polymeren setzt eine Aufnahme der Monomeren in die Polymerphase, also ein Quellung des Popcornpolymeren im Monomeransatz voraus. Um einen Anhalt für das Ausmaß der Quellung zu gewinnen, wurden die Dimensionsänderungen von Popcornpolymerteilchen in den entsprechenden Flüssigkeiten unter dem Mikroskop gemessen. Aus den Dimensionsänderungen wurde ein mittlerer Volumsquellungsgrad berechnet. Für Popcornpolymerteilchen mit einem Stickstoffgehalt von 17,91% (Molenbruch Acrylnitrilbausteine = 0,81), gewonnen aus

Tabelle 3. Proliferation eines Acrylnitril—Styrol-Popcorn-Polymeren (17,9%N) in verschiedenen Monomeransätzen

Nr.	Monomeren- mischung, x_{AN}	Proliferations- dauer, Stdn.	grad W_t/W_0^*	Stickstoffgehalt der Proliferations- produkte, % N
1	0	206	6,4	
	0	412	6,6	2,6
2	0,38**	61	90	
		296	1630	8,1
3	0,50	90	319	
		157	2020	9,7
4	0,70	90	224	
		157	11400	16,0
5	0,80	90	251	
		157	22800	21,2

* W_t = Gewicht des Popcornpolymeren nach der angegebenen Proliferationsdauer; W_0 = Anfangsgewicht.

** Azeotroper Polymerisationsansatz.

einem Monomeransatz Acrylnitril : Styrol = 7 : 3, ergab sich bei Raumtemperatur in Dimethylformamid ein Volumsquellungsgrad von 1,5, in Butanon 1,03; in Benzol traten in einigen Richtungen auch Verkürzungen auf, was als Spannungsausgleich in der Probe, ermöglicht durch die Flüssigkeitsaufnahme, gedeutet werden muß, wie die schon früher beschriebenen polarisationsmikroskopischen Beobachtungen beweisen². Das Acrylnitril—Styrolgemisch 7 : 3 liegt in seiner Lösungsmittelgüte zwischen Dimethylformamid und Butanon und daher wird auch der Quellungsgrad in diesem System zwischen 1,5 und 1,03 liegen. Für die Proliferationsversuche wurde ein Popcorncopolymeres aus einem Monomeransatz mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,7, dessen Stickstoffgehalt 17,9% betrug, als Keimmaterial verwendet.

Auch in reinem Styrol findet ein gewisses Wachstum statt (Nr. 1). Es wurden Proliferationsprodukte mit einem Molenbruch an Acryl-

Tabelle 4. *Proliferation eines Acrylnitril—Styrol-Popcorncopolymeren*

Versuch Nr.	Monomeren- mischung, Molenbruch Acrylnitril	Erreichter Prolifera- tionsgrad	Gebildetes PCP in % der Mono- meren- mischung	Polymerisations- umsatz in homogener Phase, %
6	0,70	2,24	4,10	4,24
7	0,70	8,9	17,0	14,2
8	0,70*	2,9	4,92	5,97
9	0,38**	5,22	7,55	39,2
10	0,38**, *	1,61	1,43	16,8

* Die Monomerenmischung enthält 20 Vol% Butanon.

** Azeotroper Polymerisationsansatz.

nitril bis hinunter zu 0,11 erhalten. In dem azeotropen Ansatz (Nr. 2) entsteht bei homogener Polymerisation ein Copolymeres mit einem Stickstoffgehalt von 6,3%. Bei der Popcornpolymer-Proliferation hat bei dem hohen erreichten Proliferationsgrad der Stickstoffgehalt des Keimmaterials keinen meßbaren Einfluß auf denjenigen des Proliferationsproduktes, d. h. der Stickstoffgehalt von 8,1% ist charakteristisch für ein Popcorncopolymeres aus dem azeotropen Ansatz. Bis zu Nr. 3 sind die nach der längsten Versuchsdauer angegebenen Proliferationsgrade zugleich auch die maximal erreichbaren. Unterhalb eines bestimmten Gehaltes an Acrylnitrilbausteinen verlieren die Popcornpolymeren ihre Wachstumsfähigkeit. Praktisch unbegrenztes Wachstum findet in der Monomerenmischung mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,7 und 0,8 statt (Nr. 4 und Nr. 1). Der Stickstoffgehalt des Proliferationsproduktes von Nr. 5 entspricht einem Molenbruch an Acrylnitril im Polymeren von 0,89. Um ein solches Copolymeres mit $r_S = 0,41$ und $r_{AN} = 0,04$ zu erzeugen, wäre ein Monomeransatz mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,994 notwendig; eine so große Anreicherung an Acrylnitril durch präferentielle Absorption ist unwahrscheinlich, zumindest einen Teil des bevorzugten Acrylnitrileinbaus bei der Copolymerisation wird man auf eine entsprechende Änderung der Copolymerisationsparameter zurückführen müssen.

Einige Proliferationsversuche wurden mit dem Proliferationsprodukt des Versuches Nr. 5 aus Tab. 3 als Keimmaterial durchgeführt. Die Reaktion wurde bei verhältnismäßig kleinen Proliferationsgraden unterbrochen, so daß aus dem Stickstoffgehalt des Anfangs- und Endpolymeren die Zusammensetzung des beim Wachstum gebildeten Popcorncopolymeren berechnet werden konnte.

(21,2% N) in Acrylnitril—Styrol-Mischungen bei 70 °C

der pro- liferierten Masse, %	Stickstoffgehalt der Copolymere aus der homog. Phase, %	Molenbruch Acrylnitril im gebildeten PCP	im Copolymeren aus der homog. Phase
16,6	8,72	0,65	0,49
15,6	8,93	0,72	0,50
17,1	8,93	0,72	0,50
10,6	6,23	0,46	0,38
16,6	6,30	0,51	0,38

Der Stickstoffgehalt des in homogener Phase gebildeten Copolymeren entspricht den nach den Copolymerisationsparametern zu erwartenden Werten.

Bei Versuch 6 bleibt die Zusammensetzung der Monomerenmischung während der Polymerisation praktisch ungeändert. Die Zusammensetzung des zugewachsenen Popcorncopolymeren entspricht in diesem Fall einer Monomerenmischung mit einem Molenbruch an Acrylnitril von 0,95. Ähnliche Ergebnisse liefern auch die anderen in Tab. 4 angeführten Versuche. Es besteht immer ein bevorzugter Einbau des Acrylnitrils in das Popcornpolymere. Durch Zusatz von Butanon zur Monomerenmischung wird der Effekt noch etwas verstärkt.

Wollte man die Bevorzugung des Acrylnitrileinbaus zur Gänze auf eine Änderung der Copolymerisationsparameter zurückführen, so zeigt eine quantitative Auswertung der Versuchsdaten, daß der r_S -Wert nur wenig geändert werden, der r_{AN} -Wert aber von 0,04 auf einen Wert von etwa 1 ansteigen müßte.

Schlußfolgerungen

Die verschiedene Zusammensetzung der unter sonst gleichen Bedingungen in homogener und Popcornpolymerphase entstehenden Acrylnitril—Styrol-Copolymeren liefert auch einen neuen Aspekt für die Bildung der Popcornpolymeren in diesem System. Bis zu den höchsten Polymerisationsumsätzen bleibt nämlich das neben dem unlöslichen Popcornpolymeren in homogener Phase gebildete Copolymer unernetzt und in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Butanon oder Styrol—Acrylnitrilmischungen löslich. Als Vernetzungsmöglichkeiten in den Acrylnitril—Styrol-Popcornpolymeren wurden

Übertragungsreaktionen der CH—CN-Gruppe im Polymeren, Copolymerisation mit der C≡N-Gruppe und Dipol—Dipol-Wechselwirkung zwischen C≡N-Gruppen in den Polymermolekülen diskutiert³. So verschiedenartig diese Möglichkeiten auch sind, so haben sie doch die Teilnahme von Acrylnitrilbausteinen im Copolymeren gemeinsam. Das verschiedenartige Verhalten der Popcorncopolymeren und der normalen Copolymeren ließe sich damit auf ihren verschieden hohen Gehalt an Acrylnitrilbausteinen zurückführen.

Nach den hier erhaltenen Ergebnissen sind wahrscheinlich zwei Umstände für diesen verschieden hohen Gehalt verantwortlich: 1. eine präferentielle Aufnahme des Acrylnitrils bei der Quellung des Popcornpolymeren in der Acrylnitril—Styrol-Mischung und 2. eine Änderung der Copolymerisationsparameter in dem wenig gequollenen Popcornpolymermilieu gegen die bei der normalen Copolymerisation in homogener Lösung gewonnenen Werte.

Während wir für die präferentielle Absorption des Acrylnitrils schon direkte experimentelle Hinweise besitzen, ist die Bestimmung der Copolymerisationsparameter in dem Popcornpolymersystem noch ein offenes Problem.

Herrn Dr. *Josef Zak*, Leiter des Mikroanalytischen Laboratoriums des Institutes, danken wir für die Durchführung der Analysen.

Literatur

- ¹ *J. W. Breitenbach* und *H. Sulek*, Mh. Chem. **98**, 1767 (1967); *J. W. Breitenbach* und *H. Axmann*, Bul. Inst. Polit. Iasi XVI, 53 (1970).
- ² *J. W. Breitenbach*, IUPAC Internat. Symp. Macromol. Chem., Budapest **1969**, 529.
- ³ *J. W. Breitenbach* und *H. Axmann*, Adv. in Chem. Ser. **128**, 110 (1973); *J. W. Breitenbach*, British Pol. J. **6**, 119 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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