

Rühreffekte bei der Vernetzungspolymerisation— Popcornpolymer- und Gelbildung

Von

Johann W. Breitenbach, Franz M. Ollram und Harald F. Kauffmann

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juli 1976)

Stirring Effects in Crosslinking Polymerization—Popcorn-polymer- and Gel-Formation

Stirring vinyl acetate—(1 Mol%) divinyl adipate mixtures during polymerization influences the gel formation. Popcorn-polymer formation is highly favored. To the contrary the growth of popcorn polymer particles in the stirred system is slowed down. An explanation of this behavior is offered.

Für das Einsetzen der Gelbildung bei der Copolymerisation einer Monovinylverbindung mit geringen Mengen einer Divinylverbindung gilt — unter der Voraussetzung gleicher Reaktionsgeschwindigkeit aller Doppelbindungen und des Fehlens von Cyclisierungsreaktionen — die Beziehung von *Flory—Stockmayer*¹

$$\Theta_C = [2(D_0/M_0) \bar{P}_{w, o}]^{-1} \quad (1)$$

wo Θ_C der kritische Gelbildungsumsatz, D_0/M_0 das anfängliche Molverhältnis Divinyl- zu Monovinylverbindung in der Monomerenmischung und $\bar{P}_{w, o}$ das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades des unvernetzten Polymeren ist.

Unter geeigneten Versuchsbedingungen können die ersten Gelteilchen als sogenannte Popcornpolymere (*PCP*) auftreten, die infolge ihrer großen Wachstumsfähigkeit die Bildung eines makroskopisch homogenen Gels zum großen Teil oder praktisch vollständig unterdrücken².

Es ist bekannt, daß man durch mechanische Beanspruchung von Polymerlösungen, also z. B. durch Rühren, einen Abbau der gelösten Polymermoleküle erreichen kann. Wird die Rührung während der

Polymerisation ausgeführt, so sollte damit eine Beeinflussung von $\bar{P}_{w,0}$ und damit der Gelbildung möglich sein. Besonders interessierte uns die Frage, ob durch das Rühren das Auftreten von Popcornpolymerteilchen beeinflusst werden kann.

Es wurde die Copolymerisation von Vinylacetat mit 1 Mol% Divinyladipat untersucht. Hier trifft zwar die Voraussetzung gleicher Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen in den Monomeren mit guter Annäherung zu, die im Laufe der Reaktion entstehenden anhängenden Doppelbindungen am Polymeren reagieren aber deutlich langsamer³. Man kann zeigen, daß dann mit guter Näherung anstelle von Gl. (1)

$$\Theta_C = r \cdot r' [2(D_0/M_0) \bar{P}_{w,0}]^{-1} \quad (2)$$

die Gl. (2) tritt, wo r und r' die Reaktivitätsverhältnisse der Doppelbindungen in der Divinylverbindung bzw. im Polymeren sind (Mono-vinylverbindung = Monomeres 1).

Popcornpolymerbildung

Experimentelles und Ergebnisse

Die verwendeten Substanzen wurden gut gereinigt, die Polymerisationsansätze im Hochvak. entgast und die Polymerisationsgeschwindigkeiten dilatometrisch gemessen. Eine Vinylacetat—Divinyladipat-Mischung mit 1 Mol% Divinyladipat zeigt bei 50 °C mit Azoisobutyronitril (*AIBN*) als Starter eine ausgeprägte Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens im unbewegten System von der Konzentration des Starters.

Bei sehr kleinen Starterkonzentrationen ($\approx 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) treten die Popcornpolymerteilchen (*PCP-T*) als erste unlösliche Teilchen neben löslichem Polymeren auf, bei einem gleichzeitigen Umsatz zu löslichem Polymeren in der Größenordnung von 1%. Starterkonzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und höher führen zuerst zur Bildung eines makroskopisch homogenen Gels; erst in dem Gel treten Popcornpolymerteilchen auf.

Am gleichen System wurden auch Versuche bei 30 °C ausgeführt und schließlich auch solche mit photochemischer Anregung.

Die Rührung erfolgte mit einem 20 mm-Teflonmagnetkern mit einer Umdrehungszahl von etwa 600 Umdrehungen pro Min. Das ergab in dem verwendeten Flüssigkeitsvolumen von etwa 20 cm³ eine kräftige Rührwirkung. Tab. 1 informiert über die Versuchsergebnisse.

In allen untersuchten Fällen wird durch das Rühren die Bildung von Popcornpolymeren begünstigt. Ein mechanischer Molekülabbau, der für die Gelbildung sicher ungünstig ist, beeinträchtigt die Popcornpolymerbildung nicht. Die abbauende Wirkung des Rührens muß also durch andere Effekte kompensiert werden. Der kleine Polymerisationsumsatz, bei dem im gerührten System Popcornpolymere auftraten (z. B. Vers. 3 in Tab. 1), legt die Annahme nahe, daß es sich bei den Popcornpolymeren nicht um Gelteilchen im Sinn der *Flory—Stockmayer*-Gleichung handelt. Es scheinen die bei der mechanischen Kettenzer-

Tabelle 1. Copolymerisation von Vinylacetat—1 Mol% Divinyladipat im unbewegten und gerührten System

Vers.- Nr.	Polymerisations-		Dauer (h)	unbewegt	gerührt
	Start	Temp.			
1	8,0 · 10 ⁻⁶ Mol/l AIBN	50 °C	1,5	homogenes Gel	nahezu vollstän- diger Umsatz zu PCP
			20	homogenes, ver- netztes Poly- mers; darin einige PCP-T	
2	2,0 · 10 ⁻⁴ Mol/l AIBN	30 °C	7	homogene Flüssigkeit	viele kleine staub- artige PCP-T im flüssigen System
			14	homogene Flüssigkeit, schwache Vis- kositätszu- nahme	PCP-T zu dünnen Stäbchen ent- wickelt, die teilweise zu Plättchen aggre- giert sind; nach Ab- stellung der Rüh- rung innerhalb einer Stde. vollst. Umsatz zu PCP
3	5,5 · 10 ⁻⁴ Mol/l AIBN	30 °C	19	homogene Flüssigkeit*, Polymerisa- tionsumsatz 0,44%, kein PCP. Homo- genes Gel mit 639 PCP-T	Polymerisationsum- satz* 0,39%, viele PCP-T in Form von Fasern und Stäb- chen; nach Abstel- lung d. Rührung vollst. Umsatz zu PCP
4	photo- chem.** mit $\lambda \leq 310$ nm ohne Starter	30 °C	0,5	homogen	viele stäbchenför- mige PCP-T in Flüssigkeit
			1,5	homogenes Gel mit einigen PCP-T	nach Beendigung von Bestrahlung u. Rührung vollst. Um- satz zu PCP

* Polymerisation im Dilatometer.

** Vinylacetat—0,5 Mol% Divinyladipat.

reißung entstehenden Polymerradikale für die Popcornpolymerbildung wichtig zu sein; die maßgebende Rolle der Radikalbildung durch Ketenspaltung für das Wachstum von Popcornpolymeren wurde schon nachgewiesen⁴.

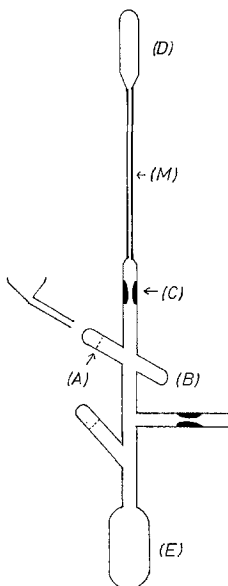


Abb. 1. Dilatometer für Wachstumsversuche an Popcornpolymeren (Einschmelzen im Hochvak.)

Die Form der in der bewegten Lösung erhaltenen primären Popcornpolymerteilchen unterscheidet sich charakteristisch von den kompakten Partikeln in ruhenden Systemen. Es handelt sich meist um stäbchenartige Gebilde, die mit ihrer Längsachse in der Strömungsrichtung orientiert sind.

Popcornpolymerwachstum

Ein anderes Bild von der Wirkung des Rührens erhält man, wenn man das Verhalten der gebildeten Popcornpolymerteilchen beobachtet. Sie wachsen nämlich nach Abstellen der Rührung sehr viel rascher als während des Rührens, so daß im ruhenden System das Monomere in kurzer Zeit praktisch zur Gänze in Popcornpolymeres umgewandelt wird.

Diese Beobachtung führte uns dazu, den Einfluß der mechanischen Bewegung auf den Wachstumsprozeß der Popcornpolymeren (Proliferation) zu untersuchen. Die Proliferationsgeschwindigkeit wurde dilatometrisch gemessen. Es wurde ein Popcornpolymeres verwendet, das bei 50 °C aus Vinylacetat—1 Mol% Divinyladipat ohne Starterzusatz bei vollständigem Umsatz zu *PCP* gewonnen worden war. Durch ESR-

Messungen wurde gezeigt, daß der Gehalt dieses *PCP* an freien Radikalen während der Lagerung in den abgeschmolzenen Ampullen bei Raumtemperatur nicht wesentlich abnahm.

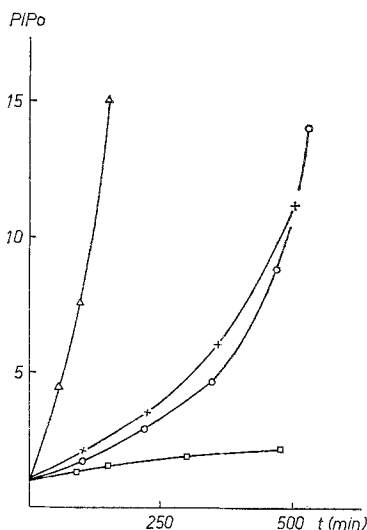


Abb. 2. Wachstum von Vinylacetat—Divinyladipat (1 Mol%)—Popcornpolymeren in Vinylacetat—Divinyladipat (0,05 und 0,10 Mol%)—Mischungen. P/P_0 = Proliferationsgrad-Verhältnis des Polymergewichts P zur Zeit t zum Anfangsgewicht P_0 . Wachstum im unbewegten System: O—O—O Monomerenmischung mit 0,05 Mol% DVAdp bei 20 °C; Δ — Δ — Δ Monomerenmischung mit 0,10 Mol% DVAdp bei 30 °C; +—+—+ Monomerenmischung mit 0,05 Mol% DVAdp bei 30 °C. Wachstum im gerührten System: \square — \square — \square Monomerenmischung mit 0,05 und 0,10 Mol% DVAdp bei 20 und 30 °C

Nach der Entnahme aus den Ampullen wurde das *PCP* in einer Reibschale zerrieben, über Normsiebe die Teilchengröße 200—300 μm entnommen und 10 mg in die Dilatometer eingebracht. Das Keimmaterial war etwa 2 Stdn. dem Einfluß des Luftsauerstoffs ausgesetzt.

Abb. 1 zeigt die verwendeten Dilatometer.

Das Keimmaterial wurde mittels eines geeigneten Trichters bei *A* in ein an der Seite angebrachtes Vorratsgefäß *B* eingefüllt und so ein Kontakt mit der flüss. Phase während der Hochvakuum-Entgasung vermieden. Diese Entgasung geschah durch einen mehrfachen Einfrier—Auftauzyclus des Monomeren in der Ampulle *E*. Nach Abschmelzen von der Hochvakuumapparatur und Drehen um 180° wurde das trockene Keimmaterial in den Dilatometerkolben *D* gebracht und schließlich das Monomere in *E* aufgetaut und nach *D* umgefüllt. Bei Versuchen mit Rührung wurde der Dilatometerkolben vor dem Zusammensetzen der Apparatur mit einem Teflonmagnetkern versehen.

In Abb. 2 sind einige Polymerisationsverläufe gezeigt.

Das Wachstum der *PCP* beginnt in jedem Fall ohne Induktionsperiode, obwohl die Systeme keinen Starter enthalten. Das bedeutet, daß das Popcornpolymere noch genügend Radikale enthält, um eine meßbare Wachstumsgeschwindigkeit hervorzurufen. Im unbewegten System nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigendem Umsatz zu; man kann hier kein einfaches exponentielles Geschwindigkeitsgesetz⁵ erwarten, da einerseits der Radikalgehalt des Keimmaterials durch den

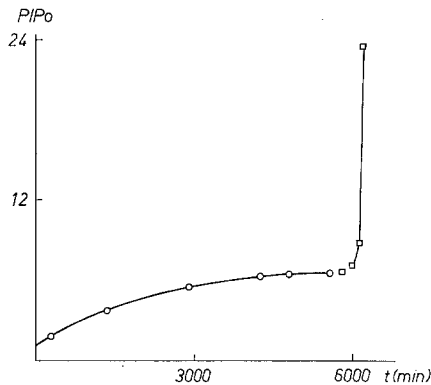


Abb. 3. Wachstum eines Vinylacetat—Divinyladipat (1 Mol%)-Popcornpolymeren in einer Vinylacetat—Divinyladipat (0,20 Mol%)-Monomerenmischung bei 30 °C. P/P_0 Proliferationsgrad; ○-○-○ gerührtes System; □-□-□ Rührung abgestellt

Luftsauerstoff stark herabgesetzt wird, andererseits bei den kleinen verwendeten Divinyladipat-Konzentrationen in der Monomerenmischung das zugewachsene Polymere eine andere Zusammensetzung hat als das Keimmaterial.

Der Einfluß der Rührung besteht darin, die Wachstumsgeschwindigkeit auf einen einheitlichen kleinen Wert herabzusetzen; diese Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Umsatz ab und erreicht schließlich äußerst kleine Werte. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, kann aber nach Abschalten der Rührung wieder normales Wachstum einsetzen.

In den auf ihr Wachstum untersuchten Systemen findet in der homogenen Lösung praktisch keine Polymerisation statt. Die eingebrachten *PCP-T* werden durch das Rühren zerkleinert; durch vergleichbare Rührung des Keimmaterials in Äthylacetat war z. B. nach 5 Stunden die Teilchengröße stark verringert; nach 20 Stunden waren nur mehr Teilchen dimensionen von wenigen μm vorhanden. Durch die Teilchenzerkleinerung und die rasche Bewegung wird sicher auch der Stoffaustausch zwischen *PCP-T* und flüssiger Phase erhöht. Diese Umstände verhin-

dern wahrscheinlich den Aufbau der für den Popcornpolymerprozeß charakteristischen hohen Radialkonzentration in den *PCP-T*.

Die Polymerisation in vernetzenden Systemen kann durch intensives Rühren in zweierlei Weise beeinflußt werden. Sind die Bedingungen derart, daß die Polymerisation im unbewegten System zunächst zur Gelbildung führt, so wird diese verhindert und es treten charakteristisch gestaltete *PCP-T* in dem flüssigen System auf; werden *PCP-T* in ein nicht zur *PCP*-Bildung geeignetes System eingebracht, so wird deren Wachstum durch intensives Rühren weitgehend verzögert. Einerseits verhindert der mechanische Molekülabbau die Ausbildung eines makroskopischen Gels, andererseits verhindert die mechanische Zerkleinerung der *PCP-T* zu Dimensionen von $\approx 1 \mu\text{m}$ ihr normales proliferatives Wachstum.

Unsere Untersuchung unterscheidet nur zwischen ruhenden und stark gerührten Systemen. Eine quantitative Charakterisierung des Rührvorganges und eine entsprechende Variierung der Versuchsbedingungen könnte weitere Aufschlüsse liefern. Einige vorläufige Versuche haben gezeigt, daß schon eine schwache Bewegung der Popcornpolymerteilchen ihre Wachstumsgeschwindigkeit herabsetzt, ohne sie mechanisch zu zerkleinern — ein Hinweis auf die Bedeutung der Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen *PCP-T* und flüssiger Phase.

Literatur

- ¹ *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3096 (1941); *W. H. Stockmayer*, J. Chem. Phys. **12**, 125 (1944).
- ² *J. W. Breitenbach* und *H. Sulek*, Makromol. Chem. **108**, 255 (1967).
- ³ *J. W. Breitenbach* und *G. Gleixner*, Mh. Chem. **107**, 1315 (1976).
- ⁴ *J. W. Breitenbach* und *H. F. Kauffmann*, Makromol. Chem. **162**, 295 (1972).
- ⁵ *J. W. Breitenbach*, British Polym. 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