

Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen*

Von J. W. BREITENBACH

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Summary

The chemical base of popcorn polymer formation is described. Optical anisotropy of popcorn polymers and the corresponding straining of the polymer in microscopical dimensions are discussed. The mechanochemical character of proliferous polymerization is demonstrated on several systems; it is possible to induce a chemical process directly by mechanical damage of an appropriate polymer. The formation of new crosslinks during polymer poliferation is shown; it seems most probable that these crosslinks are formed by chain entanglements occurring during chain propagation. A certain specificity of the proliferation process is due to the reactivity of the monomers used. ESR spectroscopy allows to identify the free radicals occurring in popcorn polymer systems and to give some indications on their kinetic behavior.

Die Bildung unlöslicher und wenig quellbarer, hohlraumreicher und daher undurchsichtiger, weißer Polymermassen an Stelle der normalen glasklaren Produkte ist ein für die radikalische Polymerisation in vernetzten Systemen bei bestimmten Reaktionsbedingungen charakteristischer Vorgang. Ihr Aussehen hat diesen Polymeren den Namen Popcornpolymere (daneben auch Schwamm-, Blumenkohl-, Knötchenpolymere, körnige und krustige Polymere) verschafft. Nach ihrer Fähigkeit, nach dem ersten Auftreten eines solchen Polymeren ein polymerisierendes System mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit in eine Popcornpolymermasse umzuwandeln, wurden sie als proliferierende oder Proliferationspolymere bezeichnet.

Chemische Grundlagen

Nach der chemischen Natur der Monomeren kann man drei Hauptgruppen von Systemen unterscheiden, in denen die Bildung von Popcornpolymeren beobachtet wurde:

1. Substanzen mit zwei oder mehr Doppelbindungen im Molekül, hauptsächlich Butadien und seine Derivate;
2. Monovinylverbindungen mit einem gewissen Gehalt an höher ungesättigten Verbindungen, die als Vernetzer wirken, z. B. Styrol-Divinylbenzol;

3. Gewisse Monovinylverbindungen, z. B. Methylacrylat, oder Monovinylkopolymerisationssysteme, z. B. Acrylnitril-Styrol.

Zuerst beobachtet wurde die Erscheinung 1901 von J. KONDAKOW¹ an 2,3-Dimethylbutadien-1,3. Nach einjähriger Aufbewahrung einer Probe dieser Substanz in einem zugeschmolzenen, zu etwa $\frac{2}{5}$ gefüllten Gefäß bei Raumtemperatur, war sie völlig in eine weiße feste Masse umgewandelt, die das ganze Fläschchen in Form eines Schwammes erfüllte; diese Masse erschien im Mikroskop amorph. Ähnliche Produkte wurden später von anderen Autoren aus Isopren und Butadien dargestellt, und schließlich fand der Kondakowprozeß gegen Ende des Ersten Weltkrieges sogar eine gewisse technische Anwendung, da Methylkautschuk H von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co., Elberfeld, bei 30°C in einer Reaktionsdauer von 6 bis 10 Wochen im wesentlichen durch Proliferationspolymerisation von Dimethylbutadien dargestellt wurde.

Die ersten Popcornpolymeren in einem Mono-Divinylsystem wurden von STAUDINGER und HUSEMANN² bei der Kopolymerisation von Styrol und Dinvinylbenzol als weiße Krusten beschrieben. Ein großer Vorteil dieser Mischungssysteme ist es, daß durch Variation des Konzentrationsverhältnisses der beiden Komponenten optimale Bedingungen für die Popcornpolymerbildung gefunden werden können. Man kann heute die meisten Monomeren, die zur Bildung hochmolekularer Produkte fähig sind, durch Kopolymerisation mit geeigneten Vernetzern in Popcornpolymere umwandeln.

STAUDINGER und URECH³ beobachteten bei der Polymerisation von Acrylsäure bei tiefer Temperatur die Bildung weißer opaker Massen, die nach unserer heutigen Kenntnis zur Klasse der Popcornpolymeren gehören. Später wurde die proliferierende Polymerisation bei Acrylsäuremethylester und in verwandten Kopolymerisationssystemen gefunden^{4,5}.

¹ J. KONDAKOW, *J. prakt. Chem.* 64 (1901) 109.

² H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 68 (1935) 1618.

³ H. STAUDINGER und E. URECH, *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 1107.

⁴ J. W. BREITENBACH und A. FALLY, *Mh. Chem.* 82 (1951) 1118.

⁵ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Kolloid-Z.* 214 (1966) 101.

* Vortrag, gehalten am 26. Januar 1967 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen

Von einer Reihe von Autoren wurde versucht, den Mechanismus dieses bemerkenswerten Polymerisationsprozesses aufzuklären. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, denn so interessante Einzelheiten auch aufgefunden wurden, es gelang doch nicht, zu einem wirklichen Verständnis der Polymerproliferation zu gelangen.

Es sollen vielmehr im wesentlichen die Ergebnisse beschrieben werden, die wir selbst erhalten haben, seit wir im Jahre 1963 zum erstenmal die mikroskopisch-optisch anisotrope Natur dieser Polymeren beobachteten⁶.

Es zeigte sich, daß die Popcornpolymeren aus einzelnen optisch anisotropen Bereichen aufgebaut sind, wobei eine einheitliche Orientierung nur über mikroskopische Dimensionen gegeben ist. Die Verhältnisse lassen sich durch polarisationsmikroskopische Farbaufnahmen sehr anschaulich zeigen. Da ihre Wiedergabe hier aus technischen Gründen nicht möglich ist, sei auf entsprechende Veröffentlichungen verwiesen^{7, 8}.

Die optische Anisotropie entspricht einer mechanischen Deformation während des Polymerisationsvorganges, die dann im Polymeren so stark fixiert ist, daß sie auch durch eine der Gleichgewichtsquellung der Popcornpolymeren in guten Lösungsmitteln entsprechende 20- bis 30prozentige Flüssigkeitsaufnahme nicht beseitigt wird. Die Größe der optischen Doppelbrechung, die sich aus den beobachteten Interferenzfarben ergibt, hängt in ausgeprägter Weise von der chemischen Natur des Popcornpolymeren ab, und zwar haben von den bisher untersuchten, *m*-Bromstyrol- und 2,5-Dichlorstyrolpopcornpolymeren die höchste Anisotropie; auch alle anderen kernsubstituierten Styrolerivate, ebenso Styrol- und Vinylpyridinpopcorn, sind stark anisotrop und auch Butadien- und Chloroprenpopcorns. Demgegenüber zeigen Acrylat- und Methacrylatpopcorns nur eine sehr geringe Doppelbrechung.

Um die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten zu finden, wurde die Deformationsdoppelbrechung homogener, elastischer Polystyrol- und Polymethylmethacrylatgele untersucht⁹. Unter Verwendung der KUHNschen Theorie der Spannungsdoppelbrechung^{10, 11} ergeben sich in Abhängigkeit vom Quellungsmittel für die Differenz der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Achse des statistischen Fadenelementes bei Polystyrol Werte von $-0,86$ bis $-1,59 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$, bei Polymethylmethacrylat solche von $0,55$ bis $1,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Absolutwerte liegen beim Polystyrol um mehr als eine Größen

ordnung höher; man kann annehmen, daß dieser Unterschied auch für die verschiedene Anisotropie der entsprechenden Popcornpolymeren verantwortlich ist und nicht etwa Unterschiede in der Größe der Deformation.

Ein verhältnismäßig einheitlicher Grenzwert für die spontane Deformation bei der Polymerproliferation ist verständlich, da bei stärkerer Beanspruchung des Netzwerkes eine Sprengung der Kettenmoleküle eintreten wird. Eine solche chemisch-mechanische Wirkung des Polymerisationsprozesses kann tatsächlich mikroskopisch¹² und makroskopisch¹³ leicht beobachtet werden.

Die makroskopische Veränderung einer Popcornpolymerprobe beim Proliferationswachstum ist aus Abb. 1 zu ersehen. Diese Probe hatte ursprünglich zylindrische Gestalt mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Höhe von etwa 3 cm. Sie war durch thermische Polymerisation von Styrol mit 2,3% *p*-Divinylbenzol bei 70°C ohne Starterzusatz in einem Glasrohr gewonnen worden. Bei vollständigem Umsatz nahm das Polymerisationsprodukt etwa das doppelte Volumen des Monomergemisches ein und bildete einen weißen undurchsichtigen Körper mit beträchtlicher Festigkeit und glatter, der Gefäßwand entsprechender Oberfläche.

Dieses Popcornpolymere wurde in eine größere Menge an reinem Styrol eingebracht und bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Es zeigte nur eine sehr geringe Quellung und blieb durch mehrere Tage hindurch unverändert. Erst dann begann das Polymere durch die in seinem Inneren stattfindende Proliferation aufzureißen. Dieser Prozeß zerstörte im Verlauf von drei Wochen seine Gestalt vollständig; sein Zustand nach dieser Zeit ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das Endprodukt ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial eine spröde, leicht zerbrechliche Masse.

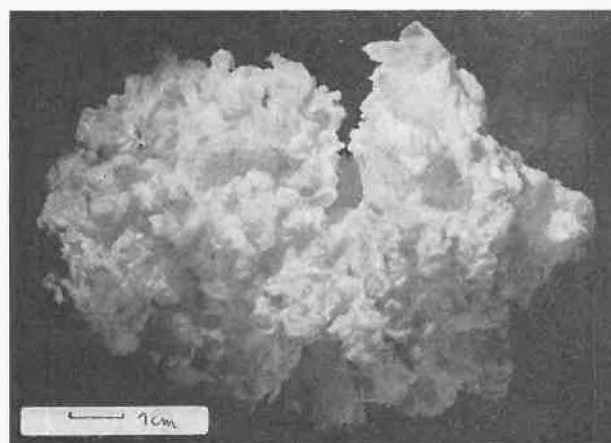


Abb. 1. Styrolpopcornpolymere, entstanden durch Wachstum eines zylindrischen Styrol-*p*-Divinylbenzolpopcornpolymeren in Styrol auf 12faches Gewicht

⁶ J. W. BREITENBACH, A. PREISINGER und E. TOMSCHIK, *Mh. Chem.* 94 (1963) 807.

⁷ J. W. BREITENBACH, *Mh. Chem.* 95 (1964) 1225.

⁸ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Makromol. Chem.* 90 (1966) 298.

⁹ J. W. BREITENBACH und H. BURGMANN, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1399.

¹⁰ W. KUHN, R. PASTERNAK und H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1705.

¹¹ R. PASTERNAK und W. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 340.

¹² J. W. BREITENBACH und H. DWORAK, *Mh. Chem.* 96 (1965) 965.

¹³ J. W. BREITENBACH und H. DWORAK, *Mh. Chem.* 96 (1965) 1878.

Analytischer Nachweis der Kettensprengung

Auf chemischem Wege wurde die weitgehende Zerteilung eines Popcornpolymeren bei der Proliferation schon 1956 von PRAVEDNIKOV und MEDVEDEV^{14, 15} nachgewiesen. Sie verwendeten ein radioaktiv markiertes Chloroprenpopcornpolymeres, das in nicht markiertem Chloropren auf sein 5faches Gewicht angewachsen war, und fanden eine verhältnismäßig gleichmäßige Verteilung des ursprünglichen Materials im Endprodukt.

Analoge Versuche wurden am Proliferationswachstum eines 2,5-Dichlorstyrol-*p*-Divinylbenzolpopcornpolymeren in reinem Styrol ausgeführt¹³. Nach einem Wachstum des Keimes auf sein 27faches Gewicht wurden vom Endprodukt Proben analysiert, deren jede etwa 1/100 seiner Masse ausmachte. Die Chlorgehalte dieser Proben variierten bis zu einem Faktor 6, aber selbst in den Teilchen mit dem größten Chlorgehalt ist eine Verdünnung des Ausgangspolymeren auf etwa das zehnfache eingetreten. Eine so weitgehende Zerlegung des Polymeren ist nur durch eine in großem Ausmaß stattfindende Sprengung von C-C-Bindungen in der Hauptkette des Polymeren möglich.

Chemisch-mechanische Wechselwirkungen

Einen tieferen Einblick in die chemisch-mechanischen Wechselwirkungen beim proliferierenden Wachstum liefern wieder die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen.

In den meisten Fällen werden in den Styrol-Divinylbenzol-Systemen glasige Polymere und Popcornpolymere nebeneinander gebildet, und die glasigen Produkte besitzen keine Proliferationsfähigkeit. Hängt aber ein solches glasiges Polymeres noch mit einem Popcornteilchen zusammen, so kann es durch dessen Auseinanderwachsen gespannt und schließlich eingerissen werden; gerade diese Rißstellen werden dann zum Ausgangspunkt der Bildung neuer Popcornpolymerer.

Diesen Effekt kann man auch willkürlich erzielen, wenn man ein neben einem Popcornpolymeren gebildetes glasiges Polymeres möglichst unter Sauerstoffausschluß mit einer Nadel durchlöchert oder mit einer Rasierklinge einschneidet. Beim Einbringen in ein geeignetes Monomeres beginnt in vielen Fällen gerade an den mechanisch beschädigten Stellen die Bildung von Popcornpolymeren⁸. Ein solcher Versuch ist in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Es handelt sich um dünne Stückchen eines glasigen *m*-Bromstyrol-*p*-Divinylbenzolpopcornpolymeren, das an und für sich in monomeren Styrol keine Proliferation zeigt.

In den Abbildungen 2 und 3 sind zwei Stückchen, die mit kleinen Schnitten (Rasierklinge) und Löchern (Nadel) versehen wurden, nach 64 Stunden Verweilzeit in

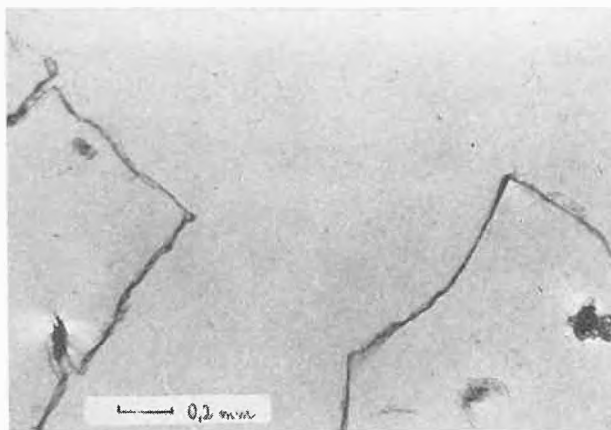


Abb. 2. Glasiges *m*-Bromstyrol-*p*-Divinylbenzolpolymeres, künstlich mit Schnitten und Löchern versehen, 64 Stunden in Styrol bei 70°C

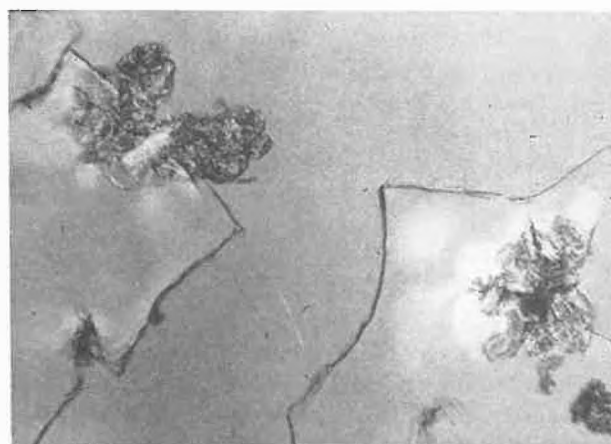


Abb. 3. Gleiches Objekt wie in Abb. 2; 112stündige Proliferation bei 70°C

Styrol wiedergegeben. An einem Schnitt und einem Loch ist die eingetretene Proliferation schon deutlich zu erkennen. Die dunklen Stellen sind Proliferationspolymeres, die sie umgebenden hellen Flecke zeigen die durch die Proliferation im glasigen Material hervorgerufenen Spannungen an. Abb. 3 zeigt das gleiche Objekt nach einer weiteren Proliferationsdauer von 48 Stunden. Die chemischen Folgen der mechanischen Einwirkung und die mechanische Wirkung des chemischen Prozesses sind klar ersichtlich.

Die mikroskopische Form der Popcornpolymereteilchen ist in den meisten Fällen sehr unregelmäßig, doch werden unter gewissen Bedingungen auch solche mit einem verhältnismäßig regelmäßigen körnchenartigen Aufbau erhalten. Im Falle der Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylat-Popcornpolymeren wurden an solchen Körnchenpopcorns bemerkenswerte mechanische Effekte beobachtet. Diese Körnchen wachsen unter ungefährender Beibehaltung ihrer Gestalt und beginnen im Laufe des Wachstums im Inneren, etwa in der Mitte, unter Bildung eines Hohlraumes zu zerreißen, während zunächst an der Außenseite noch ein intakter Polymermantel bestehen bleibt (Abb. 4). Es entstehen also Polymerpartikel

¹⁴ A.N.PRAVEDNIKOV und S.S.MEDVEDEV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 103 (1955) 461.

¹⁵ A.N.PRAVEDNIKOV und S.S.MEDVEDEV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 109 (1956) 579.

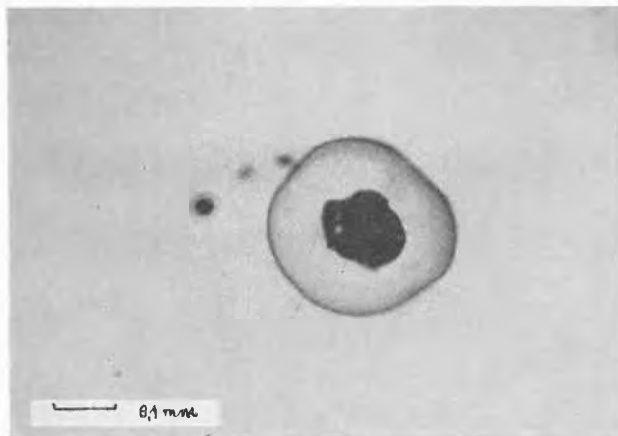


Abb. 4. Körniges Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylat-Popcornpolymeres

mit einem Hohlraum im Inneren, zu dem aber kein Monomeres vordringt, da es schon im Mantel polymerisiert. Ein solches Teilchen wurde in Styrol eingebracht, und hier trat zunächst die Proliferation weiter im Mantel auf (Abb. 5). Der Zuwachs an Styrolpopcornpolymerem ist an seiner starken optischen Anisotropie im Verhältnis zu der äußerst geringen des Methylmethacrylatpopcornpolymeren zu erkennen. Schließlich wird aber auch der Mantel zerrissen, und nun füllt das Monomere auch den inneren Hohlraum aus und dort kann weitere Proliferation einsetzen (Abb. 6). Abb. 7 zeigt einen Versuch, bei dem schon aufgesprengte Methylmethacrylatpopcorn-Körnchen in Styrol eingebracht wurden; hier setzt das Wachstum unmittelbar auch an den Innenflächen ein¹⁶.

Die gegenseitige Wechselwirkung zwischen mechanischen Effekten und Polymerproliferation ist mit diesen Versuchen eindeutig bewiesen: Die Polymerisation führt zu mechanischen Verformungen und schließlich zur Zerreißung des Polymeren, und die Zerreißung des Polymeren schafft neue Polymerisationszentren.

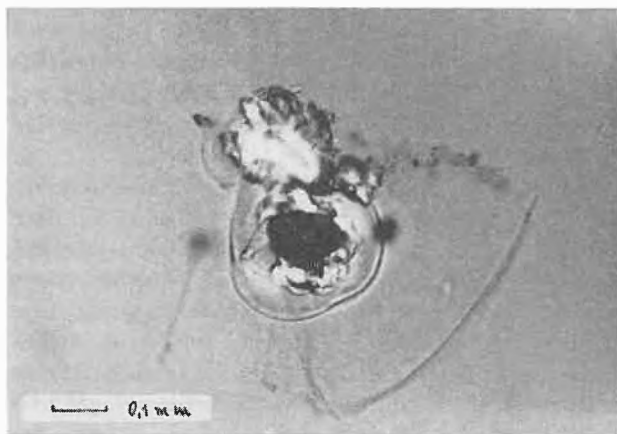


Abb. 5. Gleiches Objekt wie in Abb. 4; 23 Stunden Proliferation in Styrol bei 70°C

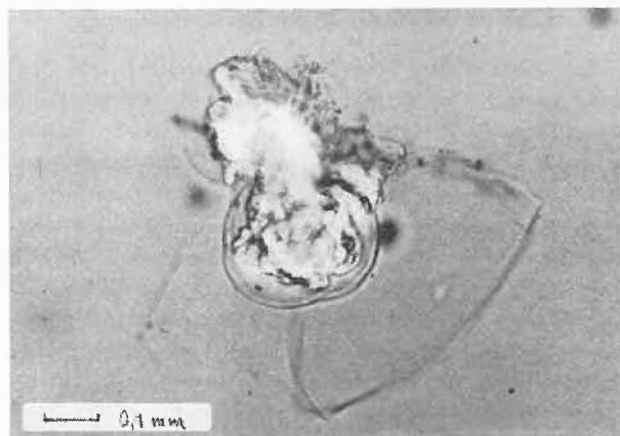


Abb. 6. Gleiches Objekt wie Abb. 5; 47 Stunden Proliferation in Styrol bei 70°C

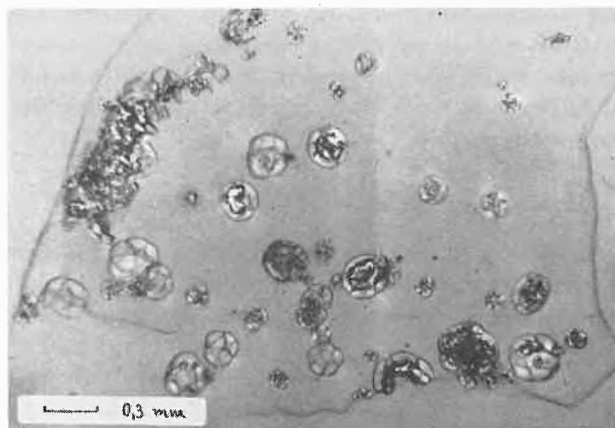


Abb. 7. Methylmethacrylat-Glykoldimethacrylatpopcornpolymeres. Gesprengte Körnchen wachsen in Styrol bei 100°C durch 4 Stunden

Vernetzung bei der Polymerproliferation

Es bleibt zu klären, wie der eben beschriebene Prozeß bei seinem Ablauf in einer Monovinylverbindung wie Styrol zur Bildung unlöslicher, wenig quellbarer Systeme führen kann, wie also die notwendigen Vernetzungen in diesem System entstehen. Es ist schon bei der Popcornpolymerbildung im Styrol-Divinylbenzolsystem auffällig, daß der Quellungsgrad der Popcornpolymeren viel geringer ist, als der angewendeten Vernetzerkonzentration entsprechen würde. STAUDINGER² kam daher zu der Ansicht, daß die Popcornpolymeren einen höheren Divinylbenzolgehalt besitzen als die gleichzeitig entstehenden glasigen Polymeren; diese Annahme ist aber mit unserer heutigen Kenntnis des Kopolymerisationsprozesses nicht vereinbar.

Wir haben diese Frage zu klären versucht, indem wir an Stelle von Divinylbenzol einen Vernetzer benützten, der sich im Polymeren leicht spalten läßt und so eine selektive Zerstörung der Vernetzungsstellen erlaubt¹⁷.

¹⁶ H. BURGMANN, Dissertation, Universität Wien (1966).

¹⁷ J. W. BREITENBACH, H. DWORAK, *J. Polymer Sci.* 4 (1966) 1328.

Nach RINGS DORF und GREBER¹⁸ eignen sich dafür Divinyl-Schiffsche Basen, deren C=N-Doppelbindungen durch saure Hydrolyse in organischem Medium rasch gespalten werden. Wir haben Popcornpolymere im System Styrol-Bis(4-methacryloxybenzyliden)äthylendiamin hergestellt. Diese besitzen die für Styrolpopcornpolymere charakteristische optische Anisotropie und quellen in Benzol nur ganz wenig. Setzt man diesem System einige Tropfen einer Tetrahydrofuranlösung von Dichloressigsäure zu, so verschwindet zwar die optische Anisotropie, und die Quellung nimmt etwas zu, die Polymeren gehen aber nicht in Lösung. Ein bei der gleichen Polymerisation neben dem Popcornpolymeren gebildetes glasiges Polymeres löste sich bei dieser Behandlung vollständig.

Es sind daher in den Popcornpolymeren neben den durch die Divinylverbindung eingeführten Vernetzungsstellen noch weitere Vernetzungsstellen vorhanden, die im vorliegenden Fall zwar nicht ausreichen, um die durch den Polymerisationsprozeß hervorgerufenen Spannungen zu fixieren, die aber doch nur eine geringe Quellung des Polymeren erlauben. Bei der geringen Übertragungsaktivität der wachsenden Polystyrolkette erscheint ein Vernetzungsmechanismus durch Kettenübertragung zum Polymeren und Vereinigung der wachsenden Ketten durch Kombinationsabbruch nicht sehr wahrscheinlich; man wird eher annehmen müssen, daß das Wachstum einer an das Gerüst befestigten Kette in einem Polymergerüst zu einer großen Zahl von Kettenverschlingungen führt, die dann physikalische Vernetzungsstellen bilden.

Die Feststellung einer solchen vom Vernetzergehalt unabhängigen Vernetzung bei den primären Popcornpolymeren läßt nun auch das Quellungsverhalten der Proliferationsprodukte verständlich erscheinen, da beim Proliferationsprozeß die gleichen Bedingungen gegeben sind.

Chemische Spezifität

Im allgemeinen scheint eine chemische Bindung der wachsenden Ketten an das Polymergerüst eine Voraussetzung für das Stattfinden des beschriebenen Prozesses zu sein, denn sonst wäre die beobachtete Spezifität der Proliferation nicht zu erklären.

Dafür seien nur zwei Beispiele angeführt. Ein Methylacrylatpopcornpolymeres zeigt in Styrol als Monomerem keine Proliferation; stellt man aber ein Methylacrylatpopcorn durch Kopolymerisation von Methylacrylat und geringen Mengen Glykoldimethacrylat her, so zeigt dieses in Styrol eine sehr starke Proliferation.

Ein Styrol-Divinylbenzolpopcornpolymeres proliferiert in Styrol bis zum 100fachen seines Gewichts und mehr; schließlich verlangsamt sich der Prozeß aber doch und kommt zum Stillstand; bringt man nun dieses zum

Stillstand gekommene Proliferationsprodukt in Methylmethacrylat als Monomerem, so setzt wieder Proliferation ein.

Die Erklärung für diese Phänomene liegt offenbar darin, daß eine wachsende Polystyrolkette eine anhängende Doppelbindung am Popcorngerüst benötigt, um sich mit diesem in einem Wachstumsschritt vereinigen zu können; sie besitzt eine zu geringe Übertragungsaktivität, um durch Kettenübertragung eine genügende Zahl von Polymerisationszentren am Popcorngerüst zu erzeugen, während die in dieser Hinsicht aktiveren wachsenden Polymethacrylatketten einen solchen Übertragungsmechanismus in Gang bringen können.

Nach unseren Erfahrungen findet der Start der Proliferation im Monomeren statt; bei Monomeren, die keine spontane thermische Polymerisation aufweisen, ist daher der Zusatz eines Radikalstarters notwendig, um Proliferationserscheinungen an eingebrachten Popcornpolymeren hervorzurufen¹⁹.

ESR-Messungen

Vom kinetischen Gesichtspunkt aus ist die große Geschwindigkeit der proliferierenden Polymerisation gegenüber der in homogener Phase verlaufenden besonders bemerkenswert. Sie läßt auf eine hohe Konzentration an wachsenden Radikalketten in dem Quellungsvolumen des Popcornpolymeren schließen, und daher wurde ein direkter Nachweis dieser Radikale durch Elektronenspinresonanzmessungen versucht. Schon die ersten Versuche brachten hier einen durchschlagenden Erfolg²⁰. Ein lange Zeit gelagertes Styrol-*p*-Divinylbenzolpopcornpolymeres lieferte nach Einbringen in Styrol zunächst kein ESR-Signal, wohl aber nach mehrstündiger Verweilzeit; es konnte die gleichzeitige Proliferation und Zunahme der Signalintensität festgestellt werden; dabei war das Signal auf den Ort des proliferierenden Popcornpolymeren beschränkt, während die Styrolphase oberhalb des Popcorns kein Signal lieferte. Die stationäre Radikalkonzentration in monomerem Styrol bei Raumtemperatur ist also viel zu niedrig, um ein meßbares Signal zu erzeugen. Erst durch Wechselwirkung mit dem Popcorngerüst und die dadurch induzierten mechano-chemischen Prozesse erfolgt eine genügende Erhöhung der Radikalkonzentration; zugleich setzt die Bindung der wachsenden Radikale an das Popcorngerüst ihre Abbruchwahrscheinlichkeit herab, was ebenfalls die Ausbildung einer verhältnismäßig hohen Radikalkonzentration erleichtert. Es sei noch betont, daß die Quellung des Popcornpolymeren in einem indifferenten Lösungsmittel wie etwa Toluol zu keinem Auftreten eines ESR-Signals, also zu keiner meßbaren Radikalbildung führt. Weitere Elektronenspinresonanz-

¹⁹ J. W. BREITENBACH, H. PREUSSLER, H. KARLINGER, *Mh. Chem.* 80 (1949) 150.

²⁰ J. W. BREITENBACH, D. CAMPPELL, A. SCHINDLER, *Polymer Letters* 3 (1965) 1017.

¹⁸ H. RINGS DORF und G. GREBER *Makromol. Chem.* 31 (1959) 50.

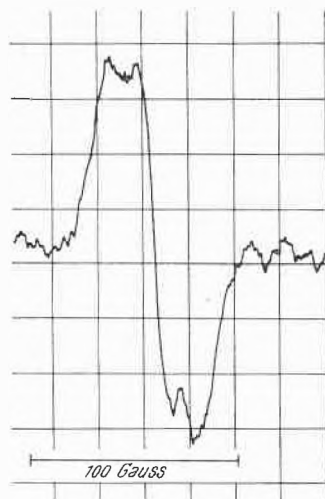


Abb. 8. ESR-Signal während der Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Styrol²¹



Abb. 9. ESR-Signal während der Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Methylmethacrylat²¹

²¹ J. W. BREITENBACH, H. BURGMANN, O. F. OLAJ und N. VANA, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1479.

messungen bei Proliferation eines Styrol-*p*-Divinylbenzopolpopcornpolymeren in Styrol und Methylmethacrylat zeigten, daß man das für das entsprechende wachsende Radikal charakteristische ESR-Signal erhält²¹.

Dieser Befund sollte sich verallgemeinern lassen und eine bequeme Möglichkeit zur Charakterisierung verschiedenartiger wachsender Kettenradikale bilden. Bemerkenswert ist, daß die ESR-Signale auch erhalten bleiben, wenn man aus einem proliferierenden System das Monomere durch Abdampfen bei Raumtemperatur entfernt. Sie verlieren zwar verständlicherweise einen Teil ihrer Hyperfeinstruktur, aber ihre Intensität bleibt im wesentlichen erhalten, ein Beweis dafür, daß die Radikale in dem trockenen, festen Polymeren eine recht große mittlere Lebensdauer besitzen, z. B. beträgt für Polystyrolradikale unter bestimmten Bedingungen die Halbwertszeit bei 23°C 16 Tage. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Temperatur entsprechend einer scheinbaren Aktivierungsenergie von etwa 33 kcal/Mol ab, so daß die Halbwertszeit bei 100°C schon unterhalb einer Minute liegt.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den Polymethylmethacrylatradikalen am Popcorngerüst, diese sind eher noch stabiler; es ist nach 35 Minuten Verweilzeit des trockenen, radikalhaltigen Popcornmaterials bei 100°C noch ein eindeutiges ESR-Signal nachzuweisen.

Sehr verkürzt wird die Lebensdauer der Radikale, wenn man die vom Monomeren befreiten Proben wieder in einem indifferenten Lösungsmittel quellen läßt, was die Wichtigkeit der Beweglichkeit der radikalischen Kettenenden für ihre Abklingreaktion beweist und zugleich dafür spricht, daß in den proliferierenden Systemen eine zwar kleine, aber doch bestimmte Abbruchwahrscheinlichkeit vorhanden ist. Die Einwirkung von Luftsauerstoff beschleunigt das Verschwinden der Radikale in den trockenen Popcornpolymeren sehr stark. Die große Geschwindigkeit der Vernichtung der Radikale durch Luftsauerstoff ist in erster Linie die Ursache der Freiheit der normal an Luft aufbewahrten Popcornmaterialien von Radikalen.

Polymérisations à l'état vitreux*

Par A. CHAPIRO

Laboratoire de Chimie des Radiations, C. N. R. S., Bellevue (France)

Summary

Numerous vinyl monomers polymerize rapidly when irradiated at low temperature (−78 to −196°C) in vitreous mixtures with oils, polymers or certain solvents. The kinetic features of all these reactions are similar: very high conversions can be reached; polymerization rates and molecular weights

exhibit a maximum for diluted monomer solutions. The polymerization proceeds by a free radical mechanism in hydrocarbon media; it may be anionic if the solvent used is an amide or an amine, or cationic in a halogenated compound. The structure of the binary glasses was investigated and it was found that phase separation occurs at low temperature, the monomer being dispersed in little droplets embedded in the vitreous medium. The polymerization occurs in these droplets which may remain in a supercooled state, at temperatures as much as 80°C

* Conférence prononcée à Lausanne le 15 février 1967, devant la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.

below the normal melting point of the monomer. When the mixtures are irradiated at temperatures below the glass transition point of the monomer, a polymerization is observed which may still proceed very rapidly. This reaction occurs at a temperature very close to the transition point in a highly viscous medium in which chain termination is strongly reduced.

Depuis une dizaine d'années de nombreuses études ont montré que la plupart des monomères, que l'on sait polymériser en phase liquide, à l'aide d'agents d'amorçage radicalaires ou de catalyseurs ioniques, se polymérisent également à l'état cristallisé dans des conditions particulières. La réaction peut avoir lieu «spontanément» au moment de la fusion (cas de l'acétaldéhyde) ou de la sublimation (trioxane), mais elle se produit souvent en absence de tout changement de phase et à des températures parfois très éloignées du point de fusion du monomère. L'un des problèmes qui se posent pour l'expérimentation est de créer dans le solide les centres actifs nécessaires à l'amorçage. Ce problème a été parfois résolu en incorporant dans le cristal un catalyseur par cristallisation du mélange monomère + catalyseur ou encore en laissant diffuser dans le monomère déjà cristallisé un catalyseur gazeux (BF_3). Mais les études les plus nombreuses ont porté sur l'amorçage radiochimique de la réaction. Cette méthode consiste à soumettre le monomère cristallisé à des radiations ionisantes (rayons X ou gamma, électrons accélérés) et conduit directement à la création de centres actifs (ions ou radicaux libres) distribués de manière homogène dans toute la masse solide. Les polymérisations que l'on observe ainsi sont parfois très rapides et certaines de ces réactions ont déjà conduit à des réalisations industrielles à l'échelle de l'atelier pilote. Une revue d'ensemble a récemment été consacrée à ces réactions¹.

Quelques monomères usuels tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et le chlorure de vinyle ne se polymérisent pas à l'état cristallisé. Or ces monomères se polymérisent rapidement lorsqu'ils sont irradiés à l'état vitreux. D'autres monomères se polymérisent beaucoup plus rapidement à l'état vitreux qu'à l'état cristallisé. C'est cet aspect des polymérisations à l'état solide que je voudrais développer dans ce qui suit en me référant principalement aux résultats obtenus dans notre laboratoire.

I. Obtention des milieux vitreux

La plupart des monomères dont il sera question ici cristallisent facilement au refroidissement et ne peuvent généralement pas être obtenus sous forme de verre par les techniques usuelles. Quelques expériences ont cependant été décrites avec l'acétate de vinyle qui forme un verre lorsqu'il est refroidi très rapidement². Les auteurs

ont trouvé que la polymérisation radiochimique est beaucoup plus rapide dans la variété vitreuse que dans le monomère cristallisé.

De nombreux monomères vinyliques forment des verres à basse température lorsqu'ils sont mélangés avec certaines huiles. Des expériences ont été effectuées avec les monomères suivants : méthacrylate de méthyle^{3,4,5} méthacrylate de lauryle⁶, acrylate de méthyle⁴, acétate de vinyle⁴, chlorure de vinyle⁷, isobutylène⁷, styrène^{4,7}, et acrylonitrile⁷. Ces composés étaient irradiés à -78° ou à -196° avec des rayons gamma alors qu'ils se trouvaient sous forme de solutions solides dans différentes huiles de paraffine ou dans un mélange de diadipates d'isodécyle isomères. Quelques expériences ont été effectuées avec des mélanges de deux composés cristallisables qui forment un verre dans un intervalle de compositions limité : acrylonitrile + diméthylformamide et acrylonitrile + triéthylamine⁸. Enfin on a examiné des verres obtenus en refroidissant à basse températures un polymère «plastifié» par un monomère vinylique. L'irradiation de tels verres conduit au greffage du monomère sur le polymère^{7,9,10}.

II. Caractères cinétiques des polymérisations en milieu vitreux

1. Courbes de conversion

Dans la plupart des systèmes examinés, la vitesse de conversion est constante jusqu'à des conversions élevées. Les figures 1 et 2 représentent quelques résultats

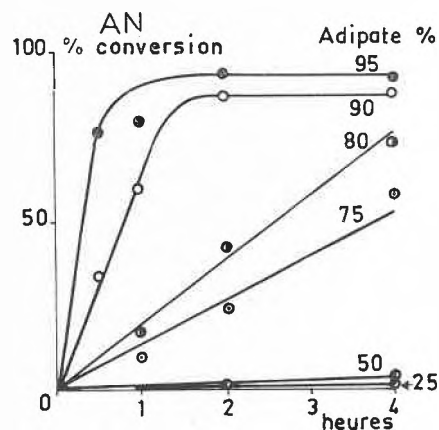


Figure 1. Courbes de conversion de l'acrylonitrile irradié à -78° en mélange avec des diadipates d'isodécyle (intensité des rayons gamma: 106 rads/s.)

³ Y. AMAGI et A. CHAPIRO, *J. Chim. Physique* 59 (1962) 537.

⁴ A. CHAPIRO et M. PERTESSIS, *J. Chim. Physique* 61 (1964) 991.

⁵ A. CHAPIRO et S. NAKASHIO, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 1031.

⁶ A. CHAPIRO et L. PEREC, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 842.

⁷ A. CHAPIRO et D. ROUSSEL, *J. Polymer Sci.* (1967) sous presse ; D. ROUSSEL, Thèse, Paris 1965, *J. Chim. Physique* (à paraître).

⁸ A. CHAPIRO et L. PEREC, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 285, et expériences non publiées.

⁹ A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *C. R. Acad. Sci.* 262 (1966) 1132.

¹⁰ A. CHAPIRO et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Symposium International de Chimie Macromoléculaire, Tokyo-Kyoto, Septembre-Octobre 1967*, preprint No 5-2-05.

¹ A. CHAPIRO, Polymérisations en phase solide amorcées par les radiations, dans *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* 10^e série, Masson & Cie, Paris 1966.

² I. M. BARKALOV, V. I. GOLDANSKII, N. S. ENIKOLOPYAN, S. F. TEREKHOVA et G. M. TROFIMOVA, *J. Polymer. Sci. C-4* (1964) 909.

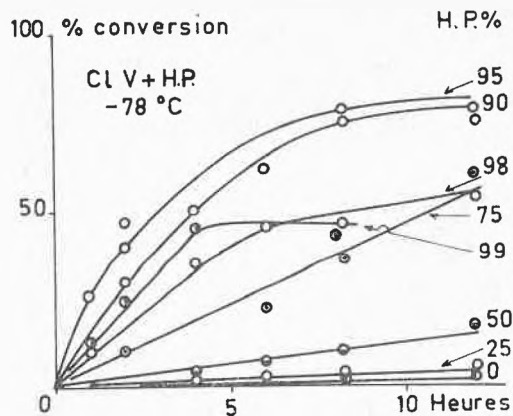


Figure 2. Courbes de conversion du chlorure de vinyle irradié à -78° en mélange avec l'huile de paraffine (intensité des rayons gamma : 15,5 rads/s.)

obtenus respectivement avec l'acrylonitrile et le chlorure de vinyle. On voit que la vitesse croît régulièrement avec l'addition d'huile au monomère et des conversions voisines de 100% sont atteintes pour les solutions diluées en monomère.

2. Influence de la concentration du monomère

Les figures 3 à 6 représentent l'influence de la concentration sur les vitesses de polymérisation observées respectivement avec le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle et le styrène dans des huiles et avec le méthacrylate de méthyle dans le polystyrène. Toutes ces courbes ont une forme analogue. La vitesse de polymérisation est négligeable pour le monomère pur. Elle croît progressivement avec l'addition de la substance « vitrifiante » (huile ou polymère), puis on observe dans tous les cas un maximum pour des solutions diluées. On peut remarquer que le méthacrylate de méthyle se polymérise plus rapidement dans l'huile de paraffine que dans le diadipate d'isodécyle (Fig. 3) tandis qu'avec le chlorure de vinyle on observe une relation inverse (Fig. 4). La vitesse de la réaction n'est donc pas déterminée par des facteurs tels que la viscosité ou la rigidité du composé ajouté.

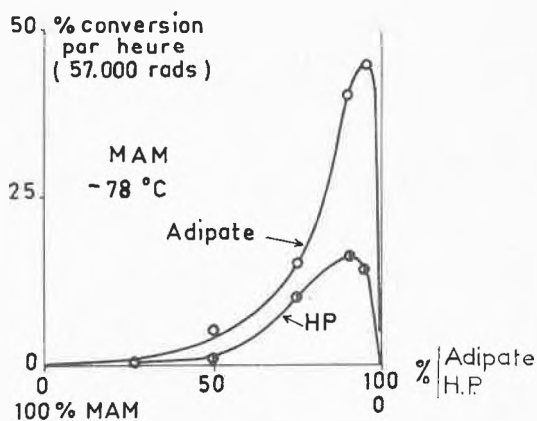


Figure 3. Variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle en fonction de sa concentration dans des mélanges solides avec l'huile de paraffine (H.P.) et le diadipate d'isodécyle à -78°

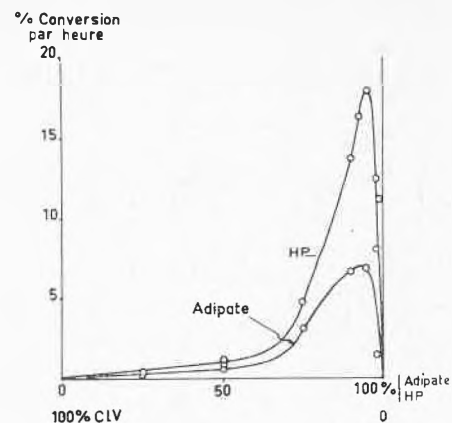


Figure 4. Variation de la vitesse de polymérisation du chlorure de vinyle en fonction de sa concentration dans des mélanges solides avec l'huile de paraffine (H.P.) et le diadipate d'isodécyle à -78°

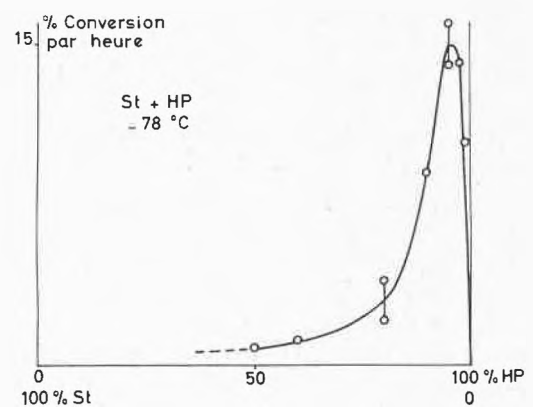


Figure 5. Variation de la vitesse de polymérisation du styrène en fonction de sa concentration dans l'huile de paraffine à -78°

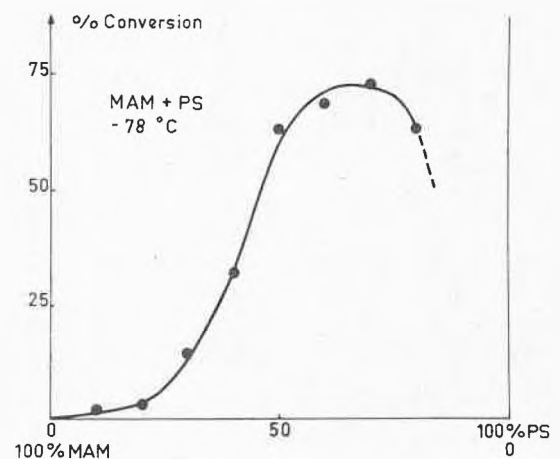


Figure 6. Variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle en fonction de sa concentration dans le polystyrène à -78°

3. Masses moléculaires des polymères formés

La variation des masses moléculaires avec la concentration suit une loi semblable à celle des vitesses, on obtient des courbes présentant un maximum dans les solutions diluées^{4,7}. Les rendements radiochimiques de

l'amorçage G (centres actifs), calculés en divisant la quantité de polymère formée pour une dose déterminée par la masse moléculaire, ont des valeurs comprises entre 1 et 2 pour les différents systèmes examinés. Ces valeurs sont voisines des rendements en radicaux libres piégés déduits des mesures de résonance paramagnétique électronique⁴.

III. Mécanisme de la polymérisation

Etant donné que l'irradiation d'une substance quelconque produit à la fois des ions et des radicaux libres, on peut s'attendre en principe à observer des polymérisations radicalaires ou ioniques.

Des études de copolymérisations ont été effectuées dans l'huile de paraffine et le diadipate d'isodécyle à -78° avec les couples de monomères suivants : styrène-acrylonitrile, méthacrylate de méthyle-styrène, méthacrylate de méthyle-acrylonitrile. Dans tous les cas les résultats obtenus correspondaient à des réactions radicalaires¹¹. Des polymérisations anioniques ont été observées dans les mélanges vitreux d'acrylonitrile avec le diméthylformamide ou la triéthylamine⁸. Enfin le greffage du styrène et de l'isobutylène sur le poly(chlorure de vinyle) procède par un mécanisme cationique à -78° ou à -196° ¹⁰.

IV. Structure des verres

Le fait que des polymérisations rapides se produisent dans des solutions solides très diluées nous avait fait soupçonner que le monomère n'était pas dissout de manière homogène dans le verre mais qu'il devait être concentré dans de petits éléments de volume. Aussi avons nous essayé de déterminer la structure exacte de ces verres.

Un examen des mélanges méthacrylate de méthyle-huile de paraffine au microscope polarisant a permis de mettre en évidence un phénomène intéressant¹². Lorsqu'on observe ces mélanges entre polariseurs croisés, au cours de leur refroidissement, on constate qu'il se produit une cristallisation à des températures parfois très basses et d'autant plus basses que le mélange est plus dilué en monomère (courbe inférieure de la figure 9). Si on réchauffe ces mélanges, ils restent cristallisés jusqu'à une température constante pour tous les mélanges et égale au point de fusion du méthacrylate de méthyle (-50°). Ce résultat peut être interprété en admettant que le monomère est dispersé sous forme de petites gouttelettes dans le verre formé par l'huile et que les gouttelettes sont d'autant plus petites que la solution est plus diluée en monomère. En effet, étant donné que la fusion des cristaux se produit toujours à -50° , il est clair que ce qui a cristallisé est le monomère pur. Le retard

à la cristallisation peut alors s'expliquer par la petitesse des gouttes. On sait en effet (voir par exemple la réf. 13) que lorsqu'un liquide est dispersé en gouttelettes très fines il ne cristallise que partiellement à sa température de cristallisation normale en raison de la lenteur de la formation de germes cristallins. Ce phénomène, qui se produit en particulier dans les gouttelettes d'eau des nuages, a été étudié plus systématiquement avec du mercure. Il a été montré que des gouttelettes peuvent rester en surfusion à des températures très basses, parfois à plus de 50° en dessous de leur point de cristallisation normal. De plus, la cristallisation des gouttelettes se produit à des températures d'autant plus basses que les gouttelettes sont plus petites.

L'existence de ces gouttelettes dans notre système a pu être démontrée directement par un examen des mélanges refroidis à -196° au microscope électronique¹⁴. Les figures 7 et 8 montrent deux clichés ainsi

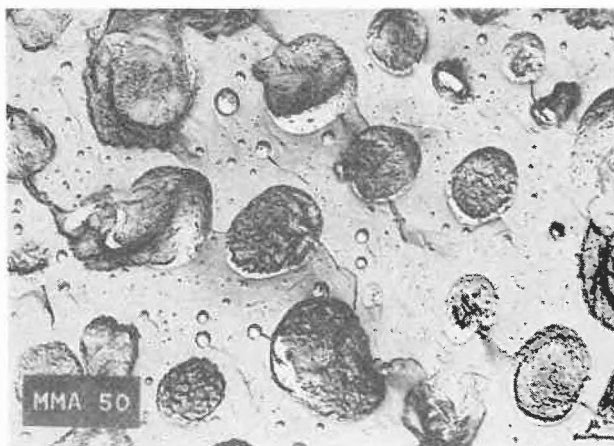


Figure 7. Micrographie électronique d'un mélange méthacrylate de méthyle (50%), huile de paraffine (50%)

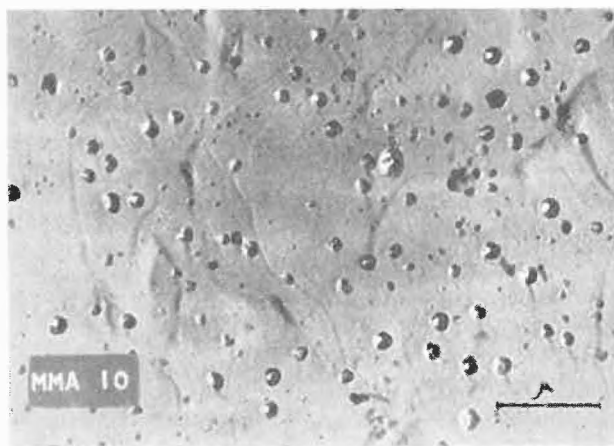


Figure 8. Micrographie électronique d'un mélange méthacrylate de méthyle (10%), huile de paraffine (90%)

¹¹ A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et D. ROUSSEL, *C. R. Acad. Sci.* 258 (1964) 914.

¹² C. SPRITZER, C. SELLA et A. CHAPIRO, *C. R. Acad. Sci.* 260 (1965) 2789.

¹³ D. TURNBULL, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 411.

¹⁴ C. SPRITZER, C. SELLA et A. CHAPIRO, *C. R. Acad. Sci.* 261 (1965) 1275.

obtenus avec des mélanges contenant respectivement 50 et 10% de monomère.

V. Interprétation des polymérisations observées dans les milieux vitreux

A l'aide des données sur la structure des verres décrites ci-dessus il est possible de mieux comprendre les polymérisations dans ces milieux. Nous avons groupé sur la figure 9 la variation de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -78° en fonction de la concentration du mélange (courbe supérieure) et la variation des températures de cristallisation des gouttelettes de monomère (courbe inférieure). La droite horizontale tracée à -78° sur la figure inférieure coupe la courbe en un point correspondant à une teneur en monomère de 50% environ. Cela signifie que dans tous les mélanges plus riches en monomères ce dernier est cristallisé à -78° et la figure supérieure montre que la vitesse de polymérisation est très petite dans ce domaine. Dans les mélanges plus dilués, le monomère se trouve dispersé à l'état de gouttelettes liquides surfondues et la polymérisation se déroule donc dans un milieu liquide homogène. Cependant, si l'on compare la vitesse observée au voisinage du maximum de la courbe (mélanges renfermant 10 à 20% de monomère) avec la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle liquide, calculée pour -78° à partir des données obtenues aux températures plus élevées, on trouve que la polymérisation dans les gouttelettes est environ 1000 fois plus rapide qu'elle ne devrait l'être⁷. Ce résultat est à attribuer à la lenteur de la réaction de terminaison dans notre système. En effet, dans ces mélanges dilués, la plupart des radicaux primaires sont formés dans la phase huile de paraffine (qui représente 80 à 90% du mélange), et ces radicaux doivent diffuser dans le verre pour terminer les chaînes croissantes dans les gouttelettes.

Il résulte de tout ce qui précède qu'à -78° la polymérisation a en fait lieu en milieu liquide et non dans un verre (sauf peut-être pour les solutions renfermant moins de 10% de monomères pour lesquelles les micrographies électroniques ne révèlent plus aucune séparation de phase).

On peut cependant réaliser la réaction dans un milieu vitreux en irradiant les mélanges en dessous de -130° , température de vitrification du méthacrylate de méthyle⁵. Les gouttelettes de monomère sont alors soit cristallisées, soit vitrifiées. La figure 10 représente les résultats obtenus à -196° . Nous avons reporté sur la partie inférieure de la figure la courbe des températures de cristallisation des gouttelettes. On voit qu'ici la vitesse de polymérisation est négligeable dans tout l'intervalle de concentrations où les gouttelettes sont cristallisées, mais qu'une polymérisation rapide a lieu dans les gouttelettes vitrifiées. Des mesures calorimétriques ont montré que la polymérisation ne se déroulait pas

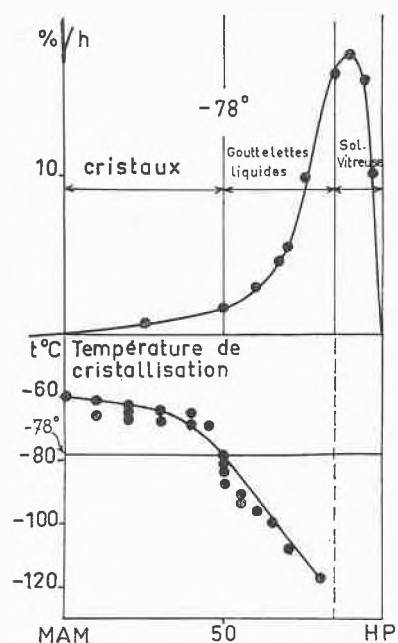


Figure 9. Variation en fonction de la teneur en huile de paraffine dans le mélange :

- de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -78° (courbe supérieure)
- des températures de cristallisation des mélanges (courbe inférieure).

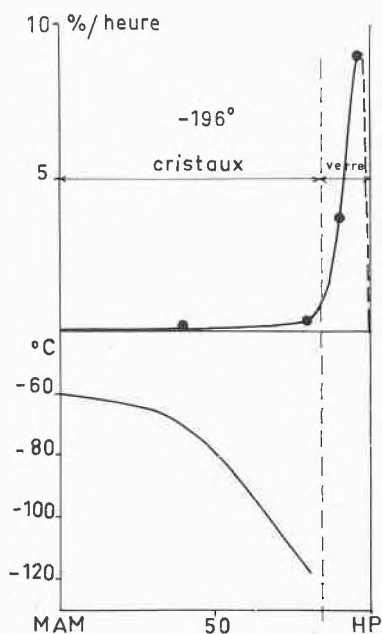


Figure 10. Variation en fonction de la teneur en huile de paraffine dans le mélange :

- de la vitesse de polymérisation du méthacrylate de méthyle à -196° (courbe supérieure).
- des températures de cristallisation des mélanges (courbe inférieure).

pendant l'irradiation mais après celle-ci, pendant le réchauffement du mélange^{5,7}. Il semble donc que la propagation d'une chaîne radicalaire soit impossible dans

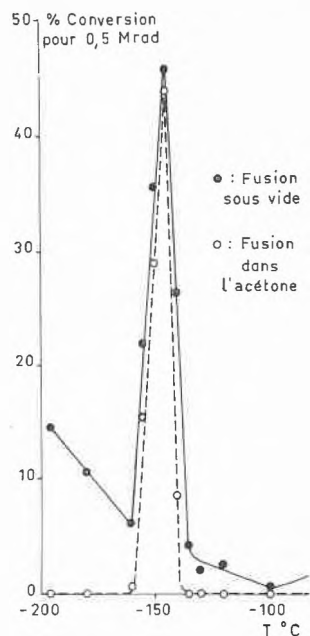


Figure 11. Influence de la température d'irradiation sur la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile dans un mélange renfermant 70% de diméthylformamide. La courbe en trait plein a été obtenue en fondant le mélange irradié sous vide, la courbe en tirets en effectuant la fusion en présence d'acétone

un milieu vitreux et qu'elle ne se produit qu'au voisinage de la température de transition vitreuse.

Des expériences plus récentes⁶ ont montré qu'il en était de même pour la polymérisation anionique de l'acrylonitrile dans le diméthylformamide et la triéthylamine. La figure 11 représente la variation de la vitesse de polymérisation d'une solution renfermant 30% de monomère en fonction de la température. La courbe en trait plein a été obtenue en fondant le mélange irradié sous vide, la courbe en tirets en fondant le monomère dans l'acétone, puissant inhibiteur des polymérisations anioniques. Les deux courbes présentent un maximum très aigu à -145° . Une transition vitreuse a été décelée dans le même mélange à -152° . Aux températures plus basses il n'y a pas de polymérisation pendant l'irradiation (courbe en tirets), mais une post-polymérisation se produit au moment du réchauffement sous vide (courbe en trait plein), probablement lorsque le système atteint la température de la transition vitreuse.

Aux températures supérieures à -140° il n'y a pratiquement plus aucune polymérisation, ce qui signifie qu'au dessus de cette température les centres actifs ioniques sont neutralisés avant d'avoir pu amorcer une chaîne. On constate effectivement que les mélanges irradiés en dessous de -150° sont transparents et colorés en vert, tandis que les mélanges irradiés au dessus de -140° sont incolores et partiellement cristallisés.

Conclusion

Les résultats décrits ci-dessus permettent de tirer quelques conclusions générales sur la structure des mélanges

binaires vitreux et sur les réactions chimiques qui peuvent se produire dans de tels milieux. On peut en effet penser que pour tous les mélanges binaires il doit exister une température critique au-dessous de laquelle les deux composants ne sont plus compatibles. Au cours du refroidissement il se produit donc une séparation de phases qui peut soit donner naissance à deux phases macroscopiques superposées, soit à une dispersion, sous forme de microgouttes, de l'un des composants dans l'autre. Cette dernière situation semble se présenter si au moins l'un des composants est très visqueux à la température où se produit la séparation de phases. Les microgouttes ainsi formées restent en surfusion à des températures parfois très basses et c'est ainsi que l'on peut observer des réactions chimiques accélérées dans des milieux en apparence homogènes et vitreux.

Quant aux réactions chimiques dans les milieux vitreux proprement dits, elles sont fortement gênées par la faible mobilité des réactifs. Des diffusions ont pu être mises en évidence dans des verres aux très basses températures mais elles sont extrêmement lentes. Dans le cas plus particulier des polymérisations, il apparaît que la propagation des chaînes est négligeable dans les milieux vitreux, mais une polymérisation très rapide peut avoir lieu au voisinage du point de transition vitreuse où la réaction de terminaison peut être fortement réduite en raison de la viscosité élevée du milieu réactionnel. Ce phénomène, qui semble être général pour de nombreux monomères, serait donc une manifestation particulière de l'«effet de gel» bien connu des polymérisateurs.

Les recherches décrites ci-dessus ont bénéficié d'une convention de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique dans le cadre des Actions Concertées en Chimie Macromoléculaire.

Résumé

De nombreux monomères vinyliques se polymérisent rapidement lorsqu'ils sont irradiés à basse température (-78 à -196°) en mélange avec des huiles, des polymères ou certains solvants, avec lesquels ils forment des verres. Les caractères cinétiques de ces réactions sont semblables: les conversions peuvent atteindre des valeurs élevées; les vitesses de réaction et les masses moléculaires des polymères formés présentent un maximum pour des solutions diluées en monomère. La polymérisation procède par un mécanisme radicalaire dans les milieux hydrocarbonés; elle peut s'effectuer par voie anionique lorsque le solvant est un amide ou une amine, par voie cationique dans un composé halogéné. L'étude de la structure des verres binaires a mis en évidence une séparation de phases à basse température, le monomère étant dispersé en fines gouttelettes dans le milieu vitreux. La polymérisation s'effectue dans ces gouttelettes qui peuvent rester en surfusion à des températures parfois inférieures de 80° au point de fusion du monomère. Si les mélanges sont irradiés au-dessous de la température de transition vitreuse du monomère, on observe également une polymérisation qui peut être très rapide. Cette réaction se produit au voisinage immédiat du point de transition, dans un milieu très visqueux, qui gêne la réaction de terminaison des chaînes.