

Über die proliferierende Polymerisation in Vernetzungssystemen und dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren*

Von J. W. BREITENBACH und O. F. OLAJ

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Summary

Some new informations on the process leading to the formation of macroscopic and microscopic morphology in proliferous polymerization systems have been obtained by using quick-motion picture technique. The chemical base of popcorn polymer chemistry is extended in several respects, i. e. to liquid non-gel systems, to non-crosslinking polymerization, and to proliferation of glass-like systems. Results obtained by application of dynamic differential calorimetry (DDC) techniques to popcorn polymers support the entanglement concept of popcorn polymer crosslinking.

In jüngster Zeit wurden einige bemerkenswerte experimentelle Ergebnisse auf dem Gebiet der Popcornpolymeren und ihres Wachstums (Proliferation) erhalten, die hier kurz dargestellt werden.

1. Kinematographie des Proliferationsvorgangs

Bei der Bildung von Popcornpolymeren tritt im Gegensatz zur Polymerisation in allen anderen homogenen radikalischen Polymerisationssystemen die spontane Ausbildung einer charakteristischen makroskopischen Struktur auf, die sich schwer definieren läßt und der diese Produkte ihren Namen verdanken. Bei den bis jetzt untersuchten Systemen verläuft die Bildung dieser Strukturen, die man als Proliferation bezeichnet, so langsam, daß nicht der Prozeß selbst, sondern immer nur verschiedene Zustände des Systems beobachtet werden.

Eine direkte Sichtbarmachung des Prozesses gelingt durch kinematographische Zeitrafferaufnahmen, die hier zum erstenmal gezeigt wurden**. Bei einer Kompression des natürlichen Zeitmaßstabes um zwei bis drei Größenordnungen kann die mechanische Wirkung der Proliferation und die spontane Selbsterteilung des Polymeren beim Proliferationsvorgang, auf die bisher nur indirekt geschlossen wurde, bequem beobachtet werden. Auch

der rasche Monomerverbrauch im Inneren des Popcornpolymeren gegenüber dem Außenmonomeren sowie das Wechselspiel zwischen Monomerverbrauch und Diffusionsnachlieferung wird sichtbar.

Noch weitergehende Einblicke erhält man durch Zeitraffer-Mikrokinematographie im Polarisationsmikroskop. Als erste Popcornpolymerformen wurden schwach anisotrope, sich einer Kugelgestalt nähernde Gebilde mit 20 bis 30 μ Durchmesser beobachtet. Diese Gebilde nehmen durch Polymerisation in ihrem Inneren an Größe zu und bilden an ihrer Oberfläche Ausbuchtungen, die wieder zu kleinen kugelförmigen Erweiterungen des ursprünglichen Körpers heranwachsen. Dabei nimmt die optische Anisotropie des Popcornpolymeren stetig zu. Besonders beim Wachstum der annähernd kugelförmigen Auswüchse ($\varnothing \sim 10 \mu$) kann die Geschwindigkeit des Wachstumsvorgangs sowie die Ausbildung der Deformationsanisotropie gut gemessen werden. Die mikrokinematographisch bestimmte Geschwindigkeit der (zeitlichen) Zunahme des Kugeldurchmessers entspricht größenordnungsmäßig der in ähnlichen Systemen aus ESR-spektroskopischen Messungen erschlossenen Radikalkonzentration*.

2. Neue chemische Befunde

Von den in jüngster Zeit neu aufgefundenen chemischen Befunden sind einige besonders erwähnenswert:

- Im Styrol-*p*-Divinylbenzolsystem ist es möglich, durch Wahl einer geeigneten Konzentration an Divinylbenzol die Bildung des Popcornpolymeren vor dem Gelpunkt des Systems, also in einem homogenen flüssigen Medium, zu erreichen, in welchem die entstandenen kleinen Popcornpartikel freibewegliche Einheiten bilden¹.
- Proliferierendes Wachstum können nicht nur Popcornpolymere, sondern auch isotrope glasige Polymere geeigneter Zusammensetzung zeigen².
- Popcornbildung ist auch in Polymerisationssystemen ohne Vernetzung und Bildung anhängender Doppelbindungen möglich, wie am Beispiel der Acrylnitril-Styrol-Kopolymerisation gezeigt wurde,

* Gekürzte Wiedergabe der beiden Vorträge «Die Rolle der Vernetzung bei der proliferierenden Polymerisation (Popcornpolymerisation)» und «Differentialthermoanalytische Messungen an Styrol- und Methylmethacrylat-Popcornpolymeren», gehalten am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen, 7./8. September 1967.

Die allgemeinen Grundlagen der Popcornpolymerchemie sind beschrieben bei: J. W. BREITENBACH, Bildung und Eigenschaften von popcornartigen Polymersystemen, *Chimia* 21 (1967) Heft 9, S. 449.

** Die Durchführung der Zeitraffer-Kinematographie wurde durch die großzügige, vom Österreichischen Forschungsrat gewährte Unterstützung ermöglicht, wofür auch hier der Dank ausgesprochen sei.

* Alle gezeigten Filmsequenzen wurden von Herrn H. SULEK aufgenommen.

¹ J. W. BREITENBACH und H. SULEK, *Makromol. Chem.* 108 (1967) 255.

² J. W. BREITENBACH und I. FUČIK, *Polymer Letters* 5 (1967) 993.

in welchem bei der Polymerisation bei 70°C ohne Starterzusatz bei Molverhältnissen Acrylnitril/Styrol in der Nähe von 7:3 spontane Popcornpolymerbildung auftritt³.

Alle diese neuen Befunde zeigen, daß Popcornpolymerbildung und Polymerproliferation sehr viel allgemeinere Erscheinungen sind, als ursprünglich angenommen wurde.

3. Dynamisch-differentialkalorimetrische Messungen an Popcornpolymeren

Eine charakteristische Eigenschaft der Popcornpolymeren ist ihre Unlöslichkeit und geringe Quellbarkeit, die wahrscheinlich nicht durch eine entsprechende hohe chemische Vernetzung bedingt ist. Zur weiteren Charakterisierung solcher Polymerer wurde ihre Glasumwandlungstemperatur bestimmt. Diese gibt die Temperatur (genauer den Temperaturbereich) an, bei der die Bewegungen der Kettensegmente des Polymeren einfrieren bzw. auftauen. Die in der Literatur für die Glasumwandlungstemperatur von Polymeren angegebenen Werte sind meist entweder durch dynamisch-mechanische Messungen (durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitäts- oder des Schubmoduls) oder aber aus dilatometrischen Daten (der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens des Polymeren) gewonnen. Wegen des porösen, diskontinuierlichen Charakters des Popcornmaterials, der in dem einen Fall die Herstellung der zur Messung erforderlichen homogenen Formkörper, im anderen Fall die Erfassung des wahren Volumens des Polymeren unmöglich macht, ist jedoch keine der beiden Methoden auf Popcornpolymere anwendbar. In neuerer Zeit wurden jedoch mit der Differentialthermoanalyse (DTA)⁴ und der dynamischen Differentialkalorimetrie* (DDC)^{5,6} thermische, zur Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur in Polymeren geeignete Methoden entwickelt, die unschwer auch auf Popcornpolymere ausgedehnt werden können.

Einige Angaben über die Natur der mittels der DDC untersuchten Polymeren sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-DSC-1-Gerät ausgeführt. Es erwies sich als günstig, eine relativ hohe Aufheizgeschwindigkeit (16 oder 32°C/min) bei maximaler Empfindlichkeit des Geräts zu wählen. Die meist auf Scheibchen- oder Plättchenform gebrachten, gut getrockneten Proben von etwa 10 mg Gewicht wurden in eine Aluminiumkapsel eingepreßt und die (gegenüber einer der leeren Meßkapsel in Ge-

wicht entsprechenden Vergleichskapsel) zur Aufrechterhaltung derselben Temperatur in Meß- und Vergleichskapsel notwendige Energie während des Erhitzens als Funktion der Temperatur registriert. Die Messung wurde in den meisten Fällen an ein und derselben Probe mehrmals wiederholt, um zufällige, bei der Erstaufnahme auftretende und wahrscheinlich von der thermischen Vorgeschichte der Probe herrührende Effekte zu eliminieren und auf diese Weise für alle Proben vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Bei den Versuchen trat kein merkbarer thermischer Abbau der Proben ein. Die Gestalt der (bei der Wiederholung der Aufnahmen) erhaltenen Kurven für lineare und Popcornpolymere ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Als Glasumwandlungstemperatur wurde jeweils der Schnittpunkt zwischen dem (verlängerten) Linearteil der Thermogramme vor der Glasumwandlung und der verlängerten Wendetangente der Stufe angesehen.

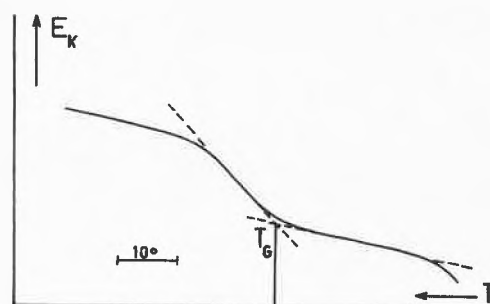


Abb. 1. Typisches Beispiel eines DDC-Thermogramms (bei Wiederholung der Aufnahme) zum Zweck der Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur T_G . Kompensationsenergie E_K als Funktion der Temperatur T

Die an Polystyrolen und Polymethylmethacrylaten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 bzw. 2 zusammengestellt.

Die linearen Polymeren weisen die jeweils für Polystyrol oder Polymethylmethacrylat bekannte Charakteristik auf. Die registrierte Glasumwandlungstemperatur verschiebt sich mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit etwas nach höheren Werten hin. Die Glasumwandlungstemperaturen liegen bei Wiederholung des Thermogramms (dies gilt in gleicher Weise für Popcornpolymere) mit ein- und derselben Probe etwas niedriger als im Erstversuch, was die Wichtigkeit einer gleichartigen thermischen Vorbehandlung zeigt. Die Thermogramme sind auch bei mehrmaliger weiterer Wiederholung sowohl hinsichtlich der Lage der Glasumwandlungstemperatur als auch bezüglich Stufenhöhe und Stufenbreite ausgezeichnet reproduzierbar.

Die vernetzten, mittels Glykoldimethacrylat hergestellten glasigen Polystyrole und Polymethylmethacrylate zeigen in den meisten Fällen bei relativ niedrigen Temperaturen (etwa 30 bis 45°C unterhalb der Glasumwandlungstemperatur der linearen Polymeren) in ihren Erstaufnahmen ein Maximum, das bei Wiederholung

* Für diese Methode sind auch noch die Bezeichnungen DSC (Differential Scanning Calorimetry), DEA (Differential Enthalpic Analysis) und DPA (Differential Power Analysis) in Gebrauch⁶.

³ J. W. BREITENBACH und H. SULEK, *Mh. Chem.* 98 (1967) 1767.

⁴ J. J. KEAVNEY und E. C. EBERLIN, *J. Appl. Polymer Sci.* 3 (1960) 47; S. STRELLA, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 569; A. E. MARTIN und H. F. RASE, *Ind. Eng. Chem.* 6 (1967) 104.

⁵ E. S. WATSON, M. J. O'NEILL, J. JUSTIN und N. BRENNER, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1233.

⁶ S. M. ELLERSTEIN, *Appl. Polymer Symp.* 2 (1966) 111.

Tabelle 1. Glasumwandlungstemperaturen von Polystyrolen[⊙]

	Volumsquellungsgrad in Benzol	T _G (°K)
Lineare Polymere		
PS S 105 ⁺	∞	373–374
PS S 108 ⁺	∞	375–378
GDM-vernetzte glasige Polymere		
PS 1,25 ⁺⁺	4,5	*
PS 1,14 ⁺⁺	4,7	*
PS 1,01 ⁺⁺	4,8	*
PS 0,77 ⁺⁺	5,4	*
PS 0,65 ⁺⁺	5,7	*
PS 0,51 ⁺⁺	6,4	*
Popcornpolymere		
PS PC 1 [°]	~ 2 **	380
PS PC 2 [°]	2,8 **	372–380
PS PC 3 [°]	1,7 **	366–368
PS PC 4 [°]	~ 2,5 **	371

⊙ Die Proben wurden zum Teil von Herrn H. BURGMANN und Herrn H. SULEK hergestellt.

⁺ Standard-Polystyrole mit enger Molekulargewichtsverteilung der IUPAC. Angaben über die Molekulargewichtsverteilung siehe: J. W. BREITENBACH und O. STREICHSBIER, *Kolloid-Z.* 182 (1962) 35. Für PS S 105 ist $\bar{M}_N \sim 150\,000$, für PS S 108 $\bar{M}_N \sim 225\,000$.

⁺⁺ Die Zahl gibt die Mol-% GDM im Polymerisationsansatz an. Polymerisationstemperatur 100 °C.

* Glasumwandlungstemperatur nicht meßbar; schwache Stufe im Bereich zwischen 330 und 345 °K.

° Popcornpolymere aus Styrol-*p*-Divinylbenzol-Kopolymerisation.

°° Proliferationsprodukt eines Styrol-*p*-Divinylbenzol-Popcornpolymeren in Styrol.

** Scheinbare Quellungsgrade (ohne Korrektur für die im Popcornmaterial befindlichen Hohlräume); die wahren Quellungsgrade sind daher noch niedriger.

Tabelle 2. Glasumwandlungstemperaturen von Polymethylmethacrylaten[⊙]

	Volumsquellungsgrad in Benzol	T _G (°K)
Lineare Polymere		
PMMA (\bar{M}_N 40 000)	∞	379
GDM-vernetzte glasige Polymere		
PMMA 0,36 ⁺	1,1	*
PMMA 0,036 ⁺	4	*
Popcornpolymere		
PMMA PC 0,34 ⁺	1,5 ⁺⁺	384
PMMA PC 1 [°]	~ 3 ⁺⁺	379
PMMA PC 2 ^{°°}	3,2 ⁺⁺	371

⊙ Die Proben wurden zum Teil von Herrn Dr. H. BURGMANN und Herrn H. SULEK hergestellt.

⁺ Die Zahlen geben die Mol-% GDM im Polymerisationsansatz an. Polymerisationstemperatur bei PMMA 0,36 und PMMA 0,036 25 °C, bei PMMA PC 0,34 100 °C.

* Glasumwandlungstemperatur nicht meßbar; schwache Stufe im Bereich zwischen 340 und 350 °K.

° Proliferationsprodukt von PMMA PC 0,34 in reinem Methylmethacrylat.

°° Proliferationsprodukt eines Methylacrylat-Popcornpolymeren in reinem Methylmethacrylat.

⁺⁺ Scheinbare Quellungsgrade (ohne Korrektur für die Popcornmaterial befindlichen Hohlräume); die wahren Quellungsgrade sind daher noch niedriger.

des Thermogramms oder bei vorherigem Tempern der Probe nur mehr als schwache Stufe auftritt und in einigen Fällen überhaupt nicht mehr entdeckt werden konnte. Auch bei exzessiver Trocknung der Proben bei höherer Temperatur erfolgt ein Rückgang dieses Maximums; da dieser jedoch von keiner nennenswerten Verschiebung der Lage des Maximums begleitet wird, dürfte dieser Effekt ebenfalls auf die mit der Trocknung verbundene thermische Behandlung zurückzuführen sein. Im Bereich überhalb der Glasumwandlungstemperatur der linearen Polymeren, für den das Auftreten der Glasumwandlung in den vernetzten Proben erwartet wurde, war keine Glasumwandlungsstufe erkennbar; es findet lediglich in vielen Fällen von diesem Bereich ab eine gewisse Zunahme der Neigung der Thermogramme mit steigender Temperatur statt (manchmal läßt sich auch ein Knick feststellen), die über einen breiteren Temperaturbereich anhält. Das normalerweise nach Durchlaufen des Umwandlungsbereichs auftretende Wiederabsinken der Kurvenneigung ließ sich jedoch kaum erkennen.

Die Thermogramme der Popcornpolymeren waren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle im wesentlichen denjenigen der linearen Polymeren analog, sowohl was die Höhe und Breite der Stufen, als auch die Lage der Glasumwandlungstemperatur betrifft. Dies gilt insbesondere für sogenannte «aufgewachsene» Popcornpolymere (in denen das Popcornwachstum im vernetzerfreien Monomeren durch Zusatz eines Popcornkeimes gestartet wurde), aber auch für die meisten Popcornpolymeren, die direkt durch Kopolymerisation in entsprechenden Monomermischungen mit Divinylbenzol oder Glykoldimethacrylat hergestellt worden waren.

Die weitgehende Übereinstimmung der linearen und der Popcornpolymeren bei den DDC-Messungen einerseits und das davon so deutlich unterschiedene Verhalten der glasigen vernetzten Proben andererseits ist um so erstaunlicher, als die vermessenen glasigen vernetzten Proben zumeist höhere Gleichgewichtsquellungsgrade (und daher niedrigere Vernetzungsgrade) aufweisen als die Popcornmaterialien. Nach den bekannten Theorien der Glasumwandlung^{7,8} sollte dagegen eine Zunahme der Glasumwandlungstemperatur mit steigender Vernetzung erfolgen. Eine solche Zunahme wurde mit dilatometrischen Messungen festgestellt^{9,10} und beträgt beispielsweise für ein mit 1 Mol-% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol etwa 6,2 °C⁹. Es ist daher – sofern die Vernetzungswirksamkeit von Glykoldimethacrylat derjenigen von Divinylbenzol mindestens ebenbürtig ist – bei den hier zur Untersuchung gelangten Polymeren eine durchaus meßbare Verschiebung der Glasumwandlungstemperatur zu höheren Werten hin zu erwarten. Aus den Thermogrammen der glasigen vernetzten Proben sind

⁷ T. G. FOX und S. LOSHAEK, *J. Polymer Sci.* 15 (1955) 371.

⁸ E. A. DI MARZIO, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 68A (1964) 611.

⁹ K. ÜEBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 399.

¹⁰ S. LOSHAEK, *J. Polymer Sci.* 15 (1955) 391.

jedoch, wie bereits erwähnt, in dem in Frage kommenden Temperaturbereich (etwa 4 bis 15°C oberhalb der Glasumwandlungstemperatur linearer Polymerer) keine Anzeichen für das Auftreten einer Glasumwandlung zu erkennen. Die chemische Hauptvalenzvernetzung hat danach einen tiefgehenden Einfluß auf das Glasumwandlungsverhalten der Polymeren und führt dazu, daß das Stattfinden der Glasumwandlung aus den Thermogrammen schwieriger bzw. im Extremfall überhaupt nicht mehr erkennbar ist, da wahrscheinlich – ähnlich wie bei der dilatometrischen Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur – mit steigender Vernetzung außer der Verschiebung der Glasumwandlungstemperatur auch eine Abnahme des Meßeffects (im wesentlichen der Differenz in den spezifischen Wärmen der Glas- und Kautschukphase) und eine Verbreiterung des Umwandlungsintervalls erfolgt. Solcherart ist auch der in den Thermogrammen einiger glasiger vernetzter Proben oberhalb der Glasumwandlungstemperatur linearer Polymerer auftretende leichte Knick im Sinne einer mehr oder weniger diskontinuierlichen Zunahme der Kurvenneigung zu verstehen, der möglicherweise als Beginn einer Glasumwandlungscharakteristik anzusehen ist, deren Ende, der diskontinuierliche Wiederabfall der Neigung, nicht mehr deutlich festgestellt werden kann, da in diesem Temperaturbereich die Thermogramme bereits durch andere Einflüsse verzerrt sind.

Es liegt nahe, die Ähnlichkeit im Verhalten von Popcorn- und linearen Polymeren auf eine Ähnlichkeit im Beweglichkeitszustand der Kettensegmente in beiden Stoffen zurückzuführen. Während die «chemische», kovalente Natur der Vernetzungsstellen in den homogenen vernetzten Polymerisaten klar auf der Hand liegt, kön-

nen bei den Popcornpolymeren nach unserer heutigen Kenntnis ihres Bildungsmechanismus auch sogenannte Verschlingungen oder Verschlaufungen («entanglements»), also «physikalische» Vernetzungen auftreten.

Diese physikalischen Vernetzungsstellen verhalten sich hinsichtlich der Quellbarkeit der Polymeren ähnlich wie chemische Vernetzungen; im Gegensatz zu diesen kommt ihnen aber eine gewisse räumliche Verschiebbarkeit, d. h. die Fähigkeit zu einer Ortsveränderung innerhalb des Polymeren zu. Diese bewirkt, daß die physikalischen Vernetzungsstellen für das beim Übergang von der Glas- in die Kautschukphase erfolgende «Auftauen» der Segmentbewegungen ein wesentlich kleineres Hindernis darstellen als chemische Vernetzungen, so daß die Glasumwandlung in diesen (Popcorn-)Systemen im wesentlichen ungestört und praktisch bei der gleichen Temperatur wie in linearen Polymeren vor sich gehen kann. Für diese Analogie spricht auch die weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich der Form und Größe der Glasumwandlungsstufe in linearen und in Popcornpolymeren. Des weiteren stimmt diese Anschauung mit der Tatsache überein, daß die NMR-Spektren von Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Popcornpolymeren im Vergleich zu den Spektren vernetzter glasiger Polymerer relativ gut aufgelöst sind¹¹, was auch mit der unerwartet guten Auflösung der ESR-Signale in wachsenden (und mit gewissen Einschränkungen auch in trockenen) Styrol- und Methylmethacrylat-Popcornpolymeren konform geht¹².

¹¹ O. F. OLAJ, bisher unveröffentlichte Arbeiten.

¹² J. W. BREITENBACH, H. BURGMANN, O. F. OLAJ und N. VANA, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1479.