

Zur Kolloidchemie der Emulsionspolymerisation

Von Dr. BERNHARD JACOBI, Marl

Aus der Polymerisationsabteilung der Chemischen Werke Hüls, G. m. b. H., Marl, Krs. Recklinghausen

Polymerisierende Emulsionen einfach-ungesättigter monomerer Verbindungen durchlaufen kolloid-chemisch metastabile Stadien. Teilchengröße und innere Oberfläche lassen sich durch eine einfache Titration bestimmen. Ausführung und Eichung dieser Titrationsmethode werden beschrieben. Die erhaltenen Erkenntnisse lassen sich zur Herstellung anwendungstechnisch stabiler Emulsionen bestimmter, gewünschter mittlerer Teilchengröße benutzen.

Zur Emulsionspolymerisation

Hochpolymere Verbindungen sind in kompaktem Zustand stets zähe oder hart und mechanisch nur unter erheblichem Energieaufwand zu verformen oder zu zerkleinern. Dennoch ist das sonst gebräuchliche Verfahren, chemische Reaktionen in Substanz oder in Lösung vorzunehmen, auch auf einige wichtige Polymerisationsprozesse anwendbar. Man denke z. B. an das Natriumpolymerisat des Butadiens, das Polystyrol, Polyisobutylen und einige Acrylester-Polymerisate. Daneben begann frühzeitig die Entwicklung der Emulsionspolymerisation¹⁾.

Da das monomere Ausgangsmaterial wie auch das entstehende Polymerisat die disperse Phase bilden, erhält man wäßrig-dünflüssige Dispersionen, aus denen man die während der Reaktion freiwerdende Wärme leicht abführen und nach beendeter Polymerisation das Polymerisat in mannigfaltiger Form gewinnen kann. Als Emulgatoren eignen sich zahlreiche Aryl- und Alkylsulfonate bzw. -schwefelsäureester.

Diese Arbeit wurde, soweit nicht anders angegeben, am Vinylchlorid als Monomerem ausgeführt. Als Emulgator diente „Mersolat 30“ der Leuna-Werke bzw. sein Ürdinger Nachfolgeprodukt, hergestellt aus Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoff durch Sulfochlorierung und Verseifung mit Natronlauge. Die Länge der Kohlenstoff-Kette des Mersolates beträgt etwa 14, der Salzgehalt liegt unter 3%. Die Sulfo-Gruppen sind statistisch verteilt²⁾.

Zur Emulsionspolymerisation röhrt man das Monomere in die etwa 1,5–3-fache Menge einer 1–3 proz. Emulgatorlösung ein. Der Emulgator tritt dabei an die entstehenden Phasengrenzflächen, deren Vergrößerung durch kräftiges Rühren oder Schütteln bewirkt wird. Die Grenze der Dispergierung wird theoretisch dann erreicht sein, wenn der Emulgator zur Besetzung der Grenzflächen gerade noch ausreicht, wobei die für ihn und das Substrat charakteristische Belegungsdichte auf den Grenzflächen mit der Restkonzentration in der wäßrigen Phase im Gleichgewicht sein würde. Praktisch wird dieses Ziel nicht annähernd erreicht.

Zunächst nahm man an, daß sich die Polymerisation innerhalb der dispergierten Tröpfchen vollziehe, daß also jedes monomere Tröpfchen in ein Polymerisatteilchen übergehe. Zweifellos ist auch eine Polymerisation dieser Vorstellung entsprechend möglich. Das Ergebnis derartiger Bemühungen ist das Verfahren der „Perlpolymerisation“³⁾.

Der wirkliche Ablauf der Emulsion wurde zuerst daran erkennbar, daß die Emulsionspolymerisation durch rein wasserlösliche Aktivatoren, wie z. B. Kaliumpersulfat, ausgezeichnet zu beschleunigen ist. Ferner daran, daß vor allem gerade mit wasserlöslichen Aktivatoren sehr gute Polymerisat-Emulsionen erhalten werden, während die Verwendung organophiler Aktivatoren, wie z. B. Benzoyl-peroxyd, stets zu beträchtlichen Koagulat-Abscheidungen führt.

¹⁾ Farbenfabriken Bayer & Co., DRP. 255 129, vom 13. 3. 1912.
²⁾ Asinger u. Ebeneder, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668–675 [1942].
³⁾ Röhm u. Trommsdorf, DRP. 735 284, vom 31. 12. 1934.

Die Theorie von Fikentscher

Den ersten Einblick brachte die Beobachtung des zeitlichen Ablaufes der Vinylchlorid-Polymerisation⁴⁾. Die nach kurzer Latenzperiode sich einstellende Umsatzgeschwindigkeit bleibt nämlich – isotherme Versuchsführung vorausgesetzt – so lange konstant, bis der Rest an noch vorhandenem Monomeren den Sättigungsdruck im Reaktionsraum nicht mehr aufrechtzuhalten vermögt. Bis zu diesem Punkt bleibt auch der mittlere Polymerisationsgrad des entstehenden Polyvinylchlorids praktisch unverändert. Das bedeutet aber, daß während des Hauptteiles der Reaktion massenwirkungsmäßig nur eine kleine, konstante Menge Monovinylchlorid am chemischen Geschehen beteiligt ist. Fikentscher interpretierte diesen Anteil als das in der wäßrigen Phase gelöste Monomere und verlegte damit den Ort der Polymerisation aus den Tröpfchen in die wäßrige Phase⁵⁾.

Bei einem derartigen Ablauf erscheint die Aufgabe des Emulgators recht vielseitig: Zuerst muß er dem Monomeren den Übergang in die wäßrige Phase erleichtern, damit die Nachsättigung der letzteren mit Monomerem mit dessen Verschwinden durch Polymerisation Schritt hält. Er erfüllt diese Aufgabe zum Teil dadurch, daß er das Monomere in Tröpfchenform im Reaktionsraum verteilt und „auf Vorrat hält“. Zweitens muß der Emulgator innerhalb der wäßrigen Phase den Zustand schaffen, den Fikentscher als „Lösung“ bezeichnet. Spezielle Vorstellungen hierüber sind in den letzten Jahren vor allem von Harkins und Mitarbeitern entwickelt worden⁶⁾. Endlich muß der Emulgator das entstehende Polymerisat in dispergiertem Zustand halten und insbes. dessen Zusammenlaufen mit monomeren Tröpfchen verhindern.

Das Wachstum der Kolloidteilchen und seine Verfolgung durch eine Adsorptionstitration

Unsere Arbeiten zur weiteren Klärung dieser Vorgänge wurden 1940 durch Beobachtungen bei der kontinuierlichen Polymerisation des Vinylchlorids angeregt⁷⁾. Bild 1 (s. S. 540) zeigt schematisch die Apparatur⁸⁾.

Ein zylindrischer, aufrecht stehender Autoklav von beiläufig 13 m³ Inhalt, in seinem oberen Teil mit einem Rührer versehen, wird von oben her mit Emulgierwasser und Vinylchlorid gespeist. Die Rührerwirkung ist so bemessen, daß sie im oberen Teil zu einer wirksamen Emulgierung, auf den ganzen Autoklaven gesehen, zu einer genügenden Umwälzung und Nachsättigung ausreicht. Sie ist andererseits so begrenzt, daß emulgierte Tröpfchen von monomerem Vinylchlorid nicht bis zum unteren Ablauf gelangen. Letztere streben infolge ihres geringeren spez. Gewichtes – ca. 0,9 gegenüber etwa 1,2 der Emulsion – zum oberen Teil des Autoklavs, so daß am unteren Ablauf eine Polymerisatemulsion abgezogen werden kann, welche nur noch mit gelöstem Vinylchlorid gesättigt ist.

⁴⁾ Unveröffentl. Berichte von Fikentscher und Mitarb. im wiss. Labor. der BASF, 1930–1939.

⁵⁾ Fikentscher, diese Ztschr. 51, 433 [1938].

⁶⁾ J. polym. Sci. 5, 217ff. [1950].

⁷⁾ Unveröffentl. Berichte aus der Polymerisationsabteilung der Bunawerke Schkopau 1941–1942, gemeinsam mit R. Meyer u. unter wesentl. Anregung u. Förderung durch W. Klein.

⁸⁾ BASF, DRP. I 59383 IVc/39c, vom 23. 10. 1937.

Fährt man den Autoklaven mit Emulgierwasser und Monovinylchlorid an, so entsteht zuerst eine blauweiße, opaleszente Emulsion, welche sowohl gegen mechanische Beanspruchung wie gegen Salzzusätze äußerst empfindlich ist. Zieht man, sobald der gewünschte Umsatz erreicht ist, Polymerisatemulsion bei gleichzeitiger Zufuhr von weiterem Emulgierwasser und Monovinylchlorid ab, so beobachtet man, daß die Emulsion allmählich weiß und undurchsichtig wird, d. h. die Kolloidteilchen wachsen. Die Übermikroskopaufnahmen 2–4 bestätigen qualitativ diesen Vorgang^{9).}

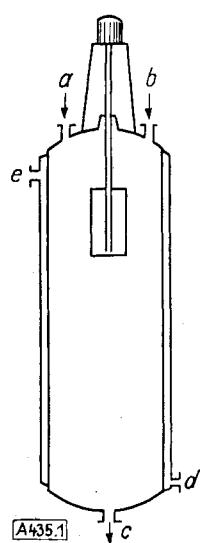


Bild 1
Autoklav für kontinuierliche Polymerisation

Weiteren Aufschluß gab die Änderung der Oberflächenspannung (Bild 5): Bald nach Beginn der Polymerisatbildung beginnt die Oberflächenspannung der Emulsion stark zu steigen und erreicht bereits bei weniger als 20% Polymerisationsumsatz fast den Wert für reines Wasser. Das Anfangspolymerisat entsteht also in so kleinen Kolloidteilchen, daß der vorhandene Emulgator nicht annähernd die sich entwickelnde innere Oberfläche der Emulsion mit der für ihn charakteristischen Flächendichte ausreichend abdeckt.

⁹⁾ Aufnahmen und Auswertungen: Schmieder, phys. Laboratorium der Höchster Farbwerke 1941.

Dab die Emulsion in diesem metastabilen Zustand nicht koaguliert, hängt zweifellos mit dem von uns im Rahmen dieser Untersuchungen gefundenen Anbau des sauren Radikals der Persulfat-Aktivierung an die Polymerisatkette zusammen^{7, 10).} Hierdurch bekommt das Polymerisat die Fähigkeit, sich selbst in Emulsion zu halten. Polymerisiert man z. B. Vinylchlorid in wässriger Persulfat-Lösung bei einer Lösungskonzentration von etwa 0,25% zu äußerst niedrigen Polymerisationsgraden, so erhält man kolloidale Lösungen von bedeutender Emulgierkraft gegenüber organischen Flüssigkeiten.

Wie Bild 5 weiter zeigt, beginnt erst am dritten Versuchstage, d. h. etwa nach Durchsatz von 2–3 Autoklavenvolumina der langsame Ausgleich im Sinne einer Anpassung der inneren Oberfläche an die konstant gehaltene Emulgatorkonzentration.

Es ist für den beschriebenen Ablauf der Kolloidteilchenbildung gleichgültig, ob man von Anfang an einen großen Überschuß an Monovinylchlorid in den Reaktionsraum bringt und ständig mit der polymerisierenden Emulsion verröhrt oder ob man auf eine flüssige monomere Phase überhaupt verzichtet und das polymerisierende System nur mit gasförmigem Vinylchlorid vom Sättigungsdruck oder auch beliebig vermindertem Druck in Berührung hält. Wir haben dies mit einer Versuchsanordnung gemäß Bild 6 studiert und dabei die in Tabelle 1 aufgeführten Versuchswerte erhalten. Wie man sieht, ist zwar der Polymerisationsgrad, d. h. die Größe der Makromoleküle vom Partialdruck des Monovinylchlorids entscheidend abhängig, das Emulsionsbild bleibt aber grundsätzlich unverändert.

Um zu quantitativen Aussagen über das Kolloidteilchenwachstum zu kommen, verfolgten wir außer den Oberflä-

¹⁰⁾ W. Kern, diese Ztschr. 61, 471 [1949]. Makromol. Chem. 1951, 216, dortselbst Rückverweisungen.

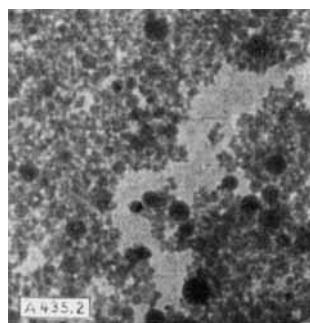


Bild 2. Emulsion nach 48 h Laufzeit. Vergrößerung 1 : 15000

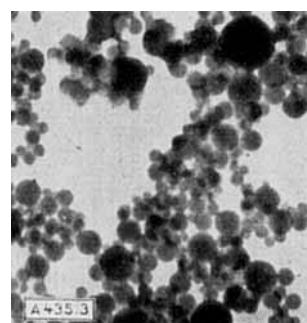


Bild 3. Emulsion nach 84 h Laufzeit. Vergrößerung 1 : 15000

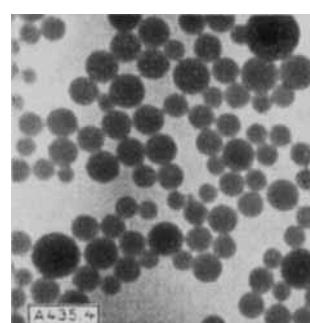


Bild 4. Emulsion nach 120 h Laufzeit. Vergrößerung 1 : 15000

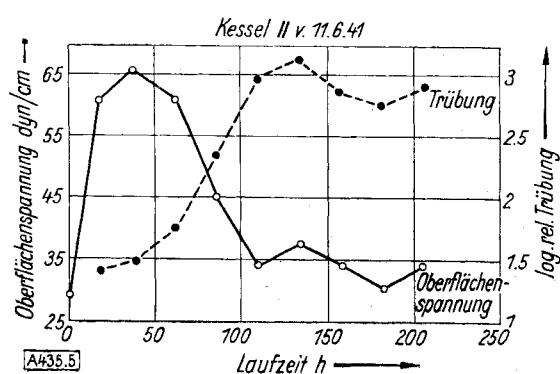


Bild 5

Oberflächenspannung u. Trübung v. Igelit-Latex in Abhängigkeit von der Laufzeit des Kessels. (Emulgator: Mesapon + Nekal)

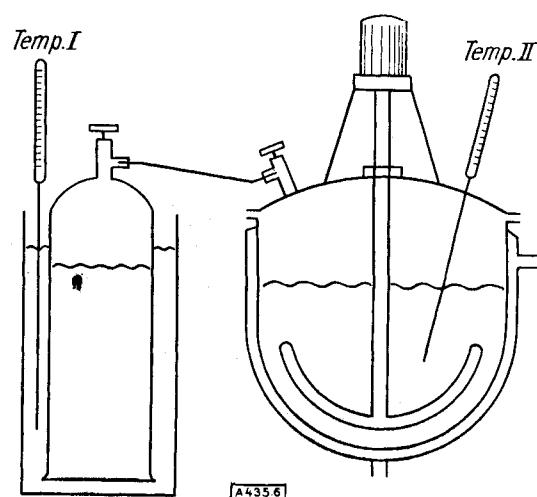


Bild 6. Vinylchlorid im Heizbad. Reaktionsraum. Polymerisation ohne flüssige monom. Phase

Versuch	1	2	3
Temperatur I	0°	23°	45°
Temperatur II	50°	50°	50°
Vinylchlorid-Druck in Atü	0,8	2,7	6,0
Versuchsdauer h	171	112	40
Endkonzentration an Polymerisat	12 %	28 %	36 %
Mittl. Umsatzgeschw. g/h	19	46	180
K-Wert des Polymerisates ¹¹⁾	29	38	59

Tabelle 1
Polymerisation ohne flüssige monomere Phase

chenspannungen gleichzeitig, wieviel Emulgator pro Polymerisatgewicht die betreffende Emulsion aufzunehmen vermag, bis ihre Adsorptionskapazität abgesättigt ist.

Die Messung der Oberflächenspannung ist verschiedenartig möglich. Wir haben mit Abreibbügel und Torsionswaage gearbeitet, haben aber später die Bestimmung der Tropfenzahl mittels Stalagmometer vorgezogen. Einmal stört hier die Verkrustungsneigung hochmetastabiler Emulsionen weniger, ferner bekommt man bestimmt die dynamische Oberflächenspannung, während man bei der Bügelaufreibmethode zuerst in den Bereich zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung kommt und die Einstellung der letzteren abwarten muß¹²⁾. Endlich ist das Stalagmometer billiger und unempfindlicher und darum für Serienbestimmungen im Betriebslaboratorium geeigneter.

Die Adsorptionstitration: Eine Anzahl Reagensgläser werden mit je 5 oder je 10 cm³ der zu prüfenden Emulsion besetzt, deren Zusammensetzung bezügl. Polymerisat und Emulgator bekannt sein muß. Zu diesen Proben fügt man mittels Mikrobürette abgestufte Mengen einer definierten Emulgatorlösung und bestimmt an diesen Mischungen die Tropfenzahlen pro cm³. (Eine Umrechnung von Tropfenzahlen auf Oberflächenspannungen ist praktisch nicht notwendig). Das Kurvenbild einer solchen Titration zeigt Bild 7.

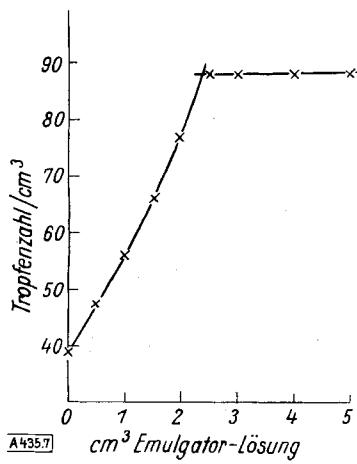


Bild 7
Titration einer hochdispersen Emulsion

Diese Titrationsmethode ergibt einen Zahlenwert, der für die bisher schwer angebbare Stabilität einer Emulsion charakteristisch ist und sich als sehr nützlich erwiesen hat: Bezeichnet man den Emulgatorgehalt der Emulsion (vor der Titration) mit a, die bis zur Sättigung hinzutritierte Menge Emulgator mit b, so ist der Quotient $s = \frac{a}{a+b}$ bzw. sein 100 facher Betrag Ausdruck für die prozentuale Sättigung und, wie sich gezeigt hat, ein Maß für die Stabilität gegenüber mechanischen und chemischen Beanspruchungen.

Zum andern ist die Sättigungsmenge $E = a + b$ ein direktes Maß für die Größe der inneren Oberfläche der Emulsion.

$$F_i = k \cdot E \quad E = \text{Adsorptionskapazität je } 100 \text{ g Polymerisat} \quad (1)$$

Da wiederum die innere Oberfläche, bezogen auf eine bestimmte Polymerisatmenge, umgekehrt proportional dem mittleren Teilchendurchmesser ist, so war mit dieser Titration eine überaus einfache Schnellmethode zur Teilchengrößenbestimmung gegeben, sobald es gelang, den Proportionalitätsfaktor k zu ermitteln.

¹¹⁾ Die K-Wert-Methode von Fikentscher: Lunge-Berl 1934, 5, S. 945.
¹²⁾ Freundlich: Kapillarchemie, II, S. 294. 4. Aufl., Leipzig 1934.

Quantitative Bestimmungen der inneren Oberfläche von Emulsionen

Wir haben dies zunächst mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Emulsionen aus dem beschriebenen kontinuierlichen Dauerbetrieb versucht. Bild 4 ist eine Aufnahme aus dieser Serie. Die Auswertung¹³⁾ ergab zwar fast den heute gesicherten Wert $k = 640$.

Wir möchten aber diese außerordentlich gute Übereinstimmung unter Bezugnahme auf die vom Autor dieser Bilder mitgeteilten Erfahrungen als das Ergebnis eines zufällig besonders guten Ausgleichs zwischen den unvermeidlichen Schätzungs Schwierigkeiten im Bereich der größten wie der kleinsten Partikel in jenen Emulsionen ansehen.

Weitere Messungen an drei charakteristisch verschiedenen Emulsionen wurden mittels Ultrazentrifuge ausgeführt¹⁴⁾. Bild 8 zeigt die Teilchengrößenverteilung von zwei Emulsionen I und II, über deren Zusammengehörigkeit noch zu sprechen sein wird.

Bild 9 wurde an einer Emulsion III aus dem kontinuierlichen Dauerbetrieb gemäß dem elektronen mikroskopischen Bild 4 erhalten.

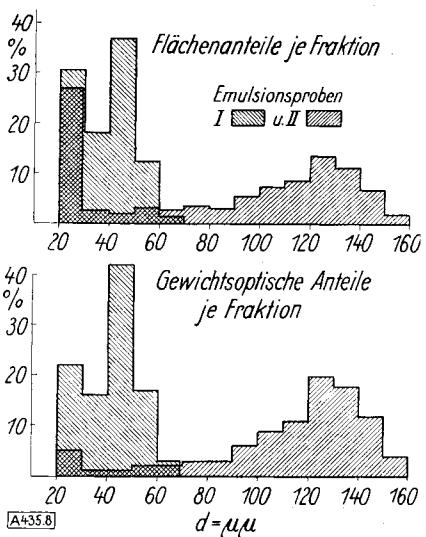


Bild 8

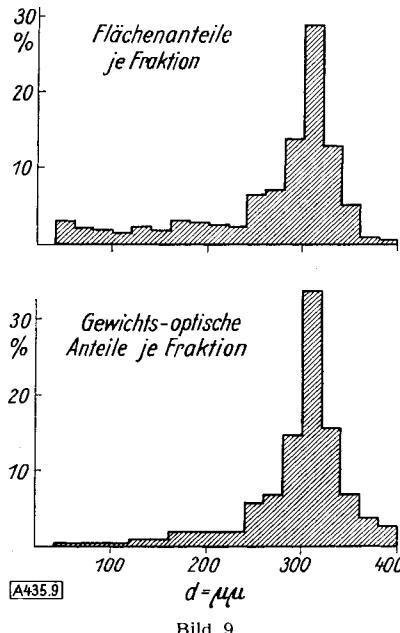


Bild 9

Endlich erhielten wir Messungen an den gleichen drei Emulsionen nach der Methode der Stickstoff-Adsorption von Emmet, Brunnauer und Teller¹⁴⁾. Die Emulsionsproben wurden hierfür bei ca. 20° C im Vakuum zur Trockne eingedampft (s. Tab. 2).

Zu den Bestimmungen mittels Ultrazentrifuge ist zu bemerken, daß die Auswertung im Bereich der kleinsten Teilchen eine Unsicherheit aufweist. Diese Anteile sind gewichtsmäßig unbedeutend, fallen aber flächenmäßig sehr ins Gewicht.

Wir möchten den von der Stickstoff-Adsorptionsmethode gelieferten Werten das meiste Vertrauen entgegenbringen und $k = 640$ annehmen. Die Methode erscheint auch

¹³⁾ W. Hunsmann u. P. Klenke im Untersuchungslaboratorium der Chem. Werke Hüls.

¹⁴⁾ Hinweis und Ausführung: W. Hunsmann u. P. Klenke im Untersuchungslaboratorium der Chem. Werke Hüls. Literatur: Emmet, Brunnauer u. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 [1938]; Handb. d. Katalyse, von G. M. Schwab, 4: Aktivierte Adsorption (W. Hunsmann).

Emulsionsprobe	I	II	III
Polymerisatgehalt d. Emulsion in %	34,4	34,0	36,4
Emulgatorgehalt % Polymerisata =	2,6	2,6	2,6
Emulgator titr. % Polymerisat b =	11,8	4,4	<0,1
a + b = E =	14,4	7,0	2,6
Sättigungsgrad (vor Titration) s =	18,0	37,2	100,0
m² Fläche % Polymerisat, nach			
Emmet, Brunnauer, Teller Fi =	9160	4495	1652
hieraus gem. Gleichung 1 k =	636	642	635
m² Fläche % Polymerisat, Ultra-			
zentrifuge Fi =	10470	4750	1500
hieraus gem. Gleichung 1 k =	728	679	596
Verhältnis der Flächen			
nach Emulgatortitration	5,54	: 2,69	: 1,00
nach Emmet-Brunnauer-Teller-Meth.	5,54	: 2,71	: 1,00
nach Ultrazentrifuge	6,75	: 3,65	: 1,00
Es sei k nach der Emmet-Brunnauer-Teller-Methode = 640 gesetzt, dann wird gemäß Gleichung 3 K = 940 und der mittlere Teilchendurchmesser d =	47 $\mu\mu$	96 $\mu\mu$	257 $\mu\mu$

Tabelle 2
Bestimmungen des Proportionalitätsfaktors

insofern als die geeignetste zur Eichung unseres Titrationsverfahrens, als bei beiden der Meßwert in direkter Beziehung zur Fläche steht, während die anderen Methoden primär Durchmesser bzw. Gewichte liefern, aus denen dann die Fläche zu ermitteln ist.

Selbstverständlich ist dieser Umstand auch in entgegengesetzter Richtung zu beachten, wenn es sich jetzt darum handelt, aus der gemessenen Fläche den mittleren Teilchendurchmesser, d. h. einen über die Fläche gemittelten Durchmesser der Teilchen in die Betrachtung einzuführen. Dies zeigen anschaulich die auf den Bildern 8 und 9 übereinander angeordneten Auswertungen der Emulsionen I

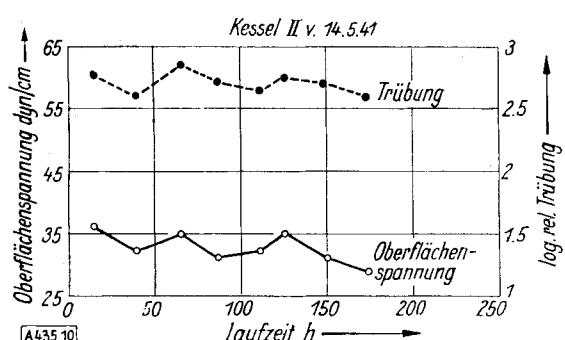


Bild 10
Oberflächenspannung u. Trübung v. Igelit-Latex in Abhängigkeit von der Laufzeit des Kessels (Mit Latex angefahren)

bis III, einmal nach gewichts-optischen Anteilen, sodann nach Flächenanteilen.

Die rechnerische Beziehung zwischen Durchmesser und Fläche lautet

$$d = \frac{6v}{F_i} \quad (2)$$

Das spez. Gew. von Polyvinylchlorid beträgt 1,4. Faßt man den Zähler der Gleichung (2) mit dem aus Gleichung (1) einzusetzenden Wert für k und den Umrechnungsgrößen für die Angabe von d in $\mu\mu$ als neues K zusammen, so erhält man

$$d = \frac{K}{E \cdot \text{spez. G.}} \quad K = 940 \quad (3)$$

$$E = g \text{ Emulgator}/100 \text{ g Polymerisat.}$$

Folgerungen und technische Anwendungen

Es war zunächst interessant, mittels der Titrationsmethode in jenes Gebiet der ersten, am Beginn der Polymerisation entstehenden Partikel vorzustoßen, ein Gebiet, welches mit keiner der anderen Methoden mehr zu erfassen ist. Es gelang uns, in eben anpolymerisierten Ansätzen Adsorptionskapazitäten von ca. 70 g Emulgator auf 100 g Polyvinylchlorid zu erhalten. Daraus würde sich für die hier vorliegenden Teilchen ein mittlerer Durchmesser von ca. 10 $\mu\mu$ errechnen. Da das diesen Teilchen zugrunde liegende Polymerisat einen K-Wert von 70, gemessen nach Fikentscher¹⁴), und damit nach Fikentscher und Hengstenberg ein Molekulargewicht von ca. 110000 hatte, ergibt eine einfache Durchrechnung, daß die Teilchengröße von 10 $\mu\mu$ der Größe einer Makromolekel in Kugelform recht nahekommt. Bei allem Vorbehalt, den man bzgl. der Postulierung eben der Kugelform machen muß, scheint auch dieser Befund geeignet, die Fikentschersche Auffassung von der Polymerisation in der wässrigen Phase zu belegen. Im übrigen ist ein kolloides System dieser Art auch insofern interessant, als hier eine monomolekulare Verteilung, welche man aus der niedermolekularen Chemie als echte Lösung zu bezeichnen gewohnt ist, den „gelösten“ Stoff als hochaktives Adsorbens enthält.

Von praktischer Bedeutung waren jedoch mehr die präparativen Möglichkeiten, welche sich aus den gefundenen Zusammenhängen zwischen Emulgatoradsorption und Teilchenwachstum in der Emulsion ergaben.

Es ist offensichtlich so, daß neue, selbständige Kolloidepartikel im Beginn einer Emulsionspolymerisation nur so lange entstehen, wie freier Emulgator verfügbar ist. Bis zu diesem Punkt entstehen wirkliche Primärteilchen. Bringt man weiteres monomeres Ausgangsmaterial in einer derartigen Primär-emulsion zum Umsatz, so lagert es sich quantitativ an die Primärteilchen an. Hat man die Teilchengröße der Primär-emulsion nach der Titrationsmethode bestimmt, so kann man durch Daraufpolymerisieren bestimmter weiterer Mengen in weiten Grenzen Sekundär-emulsionen jeder gewünschten Teilchengröße erhalten. Wir haben dies sowohl mit Vinylchlorid und Styrol, jedes für sich, als auch mit Sekundär-polymerisation auf primäre Polyvinylchlorid-Emulsion oder umgekehrt ausgeführt. Es ist für den Verlauf ungewöhnlich, ob man, was bei kleinem Verhältnis zwischen Primärvorlage und Sekundärzugabe ohne weiteres möglich ist, beide Stufen in einem Zuge durchführt oder ob man einem Primäransatz eine passende Menge entnimmt und in einen anderen Apparat als Vorlage für die Sekundär-polymerisation überführt. Im Grunde genommen verläuft jeder Ansatz mit den üblichen Mengenverhältnissen von monomerem Ausgangsmaterial und Emulgator bis zu dem Augenblick, in dem die entstandenen Teilchen den Emulgator adsorbiert haben, als Primäransatz, von da an als Sekundär-polymerisation, während welcher keine neuen Kolloidepartikel entstehen, sondern die bis dahin gebildeten wachsen. Wir haben das Aufpolymerisieren in mehreren, zwei- bis dreimal neu begonnenen Ansätzen bis zu einem Primär-Sekundär-Verhältnis von 1:63 ausgeführt entsprechend einer Vergrößerung der Teilchendurchmesser im Verhältnis 1:8. Hierbei bleibt der mittels Adsorptions-titration gemessene Teilchendurchmesser um höchstens 10% hinter dem errechneten Betrag zurück.

Die praktische Bedeutung dieses Verfahrens liegt in folgendem: Der Stabilisierung von Emulsionen durch Zugabe von Emulgator zum Polymerisationsansatz sind insofern Grenzen gesetzt, als der Emulgator nicht nur teuer, sondern im Fertigprodukt seiner hydrophilen Eigenschaften wegen höchst unerwünscht ist. Andererseits müssen

aber technische Emulsionen eine möglichst hohe Stabilität gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen haben. Polymerisiert man nun z. B. Vinylchlorid primär mit etwa 2,5% Emulgator, so erhält man Emulsionen vom Sättigungsgrad 16–18%, welche schon mit 2–3 proz. Salzlösungen in der Kälte koagulieren. Vergrößert man aber die Emulsion durch Sekundärpolymerisation, wobei man mit fortschreitender Polymerisation weiteren Emulgator so nachgibt, daß die Sättigung stets bei 60–70% bleibt, so erhält man Emulsionen, die, wiederum mit 2,5% Emulgator, einen Sättigungsgrad von ca. 60% zeigen. Während nun eine Primäremulsion mit dem Sättigungsgrad von 16–18% z. B. auf jedem Faservließ koaguliert, dringen derartige Sekundäremulsionen trotz größerer Teilchendurchmesser ohne weiteres durch Papierfaser-Vließ durch.

In dem oben beschriebenen kontinuierlichen Prozeß vollzieht sich das Teilchenwachstum im Primärabschnitt wegen des kontinuierlichen Durchstromes von Material durch das System nach einer e-Funktion.

Ist die Angleichung der Teilchengröße an die Emulgatorkonzentration eingetreten, so stellt sich zwischen dem weiteren Teilchenwachstum und der nun wieder einsetzenden Neubildung von Primärteilchen ein Gleichgewicht ein, welches wir mathematisch noch nicht übersehen. Füllt man einen neu anzufahrenden Apparat nicht mit Emulgierwasser und Monovinylchlorid, sondern mit Gleichgewichtsemulsion, so umgeht man damit das Primärstadium vollständig (Bild 10).

Diese Gleichgewichtsemulsionen sind so stabil, daß sie selbst von konzentrierten Lösungen einwertiger Salze nur sehr unvollständig gefällt werden.

Selbstverständlich sind die Probleme, mit welchen wir uns seit 1940 beschäftigt haben, inzwischen auch von anderen Seiten bearbeitet worden¹⁵⁾.

Zum Wachstumsort der Makromoleküle in der Emulsion

Wesentlich erscheint vor allem eine Diskussion der Harkinschen Arbeiten⁶⁾.

Offenbar gibt es in der wässrigen Phase einer polymerisierenden Emulsion drei Arten von Teilchen:

- 1) monomere Tröpfchen.
- 2) Polymerisatteilchen, welche von einer mehr oder weniger vollständigen Emulgatorhülle umgeben sind und eine gewisse Menge monomeren Materials enthalten, welches als Quellmittel mit dem Polymerisat verbunden ist.
- 3) Wachsende Polymerisatkeime.

Während wir bisher der Überzeugung waren, daß sich die letztgenannten noch selbständig innerhalb der wässrigen Phase bis zur fertigen Polymerisatmolekel auswachsen und als solche an die Teilchen vom Typ 2) anlagern, etwa analog der Anlagerung von Molekülen an vorhandene Kristalle, nimmt Harkins an, daß die in der wässrigen Phase entstandenen Polymerisatkeime noch unfertig in die Teilchen vom Typus 2) aufgenommen werden und dort mit Hilfe des darin vorhandenen Monomeren fertigpolymerisieren. Unsere Ergebnisse gestatten, soweit wir sehen, keine Entscheidung bezüglich dieser Auffassungen. Wir beobachten jedoch an der betriebsmäßigen, kontinuierlichen Vinylchlorid-Polymerisation, welche wir hier beschrieben haben, daß der Ausgleich zwischen innerer Oberfläche und angebotener Emulgatormenge am sichersten verläuft, wenn man bei relativ hoher Temperatur poly-

merisiert. Es entsteht dann ein Polymerisat von niedrigem Polymerisationsgrad, dessen Erweichungsintervall, zumal im angequollenen Zustand, nicht wesentlich über der angewandten Reaktionstemperatur liegt. Der Sättigungsgrad s bleibt dann ständig nahe bei 100%. Polymerisiert man dagegen bei wesentlich niedrigerer Temperatur, erzeugt dabei ein sehr hochmolekulares Polyvinylchlorid mit einem Erweichungsintervall, welches beträchtlich über der Polymerisationstemperatur liegt, so macht offenbar die Verschmelzung der neu entstehenden Makromoleküle mit den vorhandenen Kolloideilchen Schwierigkeiten. Infolgedessen beobachtet man Schwankungen des Sättigungsgrades bis herunter zu etwa 80%. Diese Erscheinungen sprechen dafür, daß zum mindesten beim Vinylchlorid nicht nur die Keimbildung, sondern auch das Auswachsen der Makromoleküle in der wässrigen Phase vor sich geht.

Die wichtigste Stütze für diese Auffassung ist der Befund von *Trommsdorf* und *Köhle*, daß die mit wasserlöslichen Peroxyden aktivierte Emulsionspolymerisation der Acrylester durch rein organisch-lösliche Inhibitoren nicht aufgehalten wird¹⁶⁾.

Aus allen Befunden geht aber übereinstimmend hervor, daß die Summe der zur Bildung einer Makromolekel erforderlichen monomeren Moleküle nicht irgendwie oder irgendwo in der Emulsion präformiert oder prädisponiert ist, etwa in Mizellen, sondern daß diese monomeren Moleküle an die bereits im Wachsen begriffene Kette herandiffundieren müssen. Die bisher nicht bestimmbar absolute Geschwindigkeit des Kettenwachstums kann also höchstens die Größenordnung der betreffenden Diffusionszeit haben. Damit läge die absolute Wachstumsdauer einer Makromolekel bei Annahme unserer Vorstellung der vollständigen Polymerisation in der wässrigen Phase bei einigen $1/1000$ sec, bei Annahme der Harkinschen Vorstellungen des Wachstumsbeginns in der wässrigen Phase und des Weiterwachsens im halb-festen Kolloideilchen sehr beträchtlich höher.

Zum Geltungsbereich dieser Ergebnisse

Qualitativ verhalten sich, wenn man die Emulgatoren betrachtet, alle bisher herangezogenen reinen Aryl- oder Alkylsulfonate mit einer C-Kettenlänge von 12–16 sehr ähnlich. Die Größe $k = 640$ kann deshalb näherungsweise für die meisten technisch gebrauchten Sulfonate benutzt werden, zumal es beim Verfahren der Sekundärpolymerisation vornehmlich auf die Relativwerte ankommt.

Die Aufgabe des Emulgators, zwei organisch-disperse Phasen innerhalb einer wässrigen Phase auseinanderzuhalten, schließt die Verwendung aller Emulgatoren aus, welche zu organophil sind und deshalb zur Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen neigen.

Mit verschiedenen Emulgatoren, welche neben einer Sulfo-Gruppe noch organische Ester-Gruppen an oder in der Kette aufweisen, sind die Dispersitätsgrade der Primär-emulsionen weniger ausgeprägt. Der Ausgleich findet leichter statt. Als Beispiel seien die Sulfo-bernsteinsäureester bzw. deren Alkalosalze genannt.

Bezüglich der polymerisablen Substrate fanden wir die beschriebenen Erscheinungen übereinstimmend am Vinylchlorid, an den Acrylestern und am Styrol. Die Übereinstimmung ist interessant, weil sich die genannten Stoffe bzgl. der Löslichkeit ihrer Polymerisate im Monomeren extrem unterscheiden.

Abweichungen zeigen das Butadien und seine Mischpolymerisate.

Eingeg. am 25. März 1952 [A 435]

¹⁵⁾ R. Wintgen u. G. Sinn, *Kolloid-Z.* 122, 103 [1951]. R. Wintgen u. L. Jürgen-Lohmann, *Kolloid-Z.* 122, 144 [1951]. Goodrich-Comp., DRP.-Anm. G 3893 39c/25/01, Eing. 28. 9. 1950. Bekanntm. 31. 10. 1951.

¹⁶⁾ Röhm u. Haas, DRP-Anm. R 2093 39c 25/o v. 21. 9. 1944, Bekanntm. 27. 3. 1952.