

# Die Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren unter dem Einfluß ionisierender Strahlung

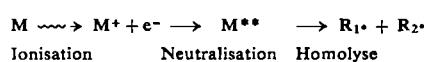
VON PRIV.-DOZ. DR. D. HUMMEL

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND KOLLOIDCHEMIE DER UNIVERSITÄT KÖLN [\*]

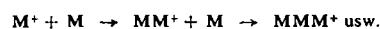
Einige Vinylmonomere lassen sich in wässriger Emulsion durch ionisierende Strahlung mit hoher Strahlungsausbeute polymerisieren. Die Kinetik dieser Reaktion und die Kinetik der mit wasserlöslichen Initiatoren ausgelösten Emulsionspolymerisation ist bei gleicher Rezeptur sehr ähnlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der Emulsionspolymerisation etwa hundertmal größer als bei der Polymerisation in Substanz. Die Initiierung der Emulsionspolymerisation mit ionisierender Strahlung erlaubt eine gleichmäßige „Ausleuchtung“ des Reaktionsraumes und die nahezu beliebige Variation der Initiierungshäufigkeit während der Reaktion. Der starke Abschluß der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit beim Aufhören der Initiierung bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation von Styrol widerspricht der bisherigen Auffassung von streng getrennten Reaktionsräumen.

## 1. Einleitung

Durch Kernstrahlen ausgelöste Polymerisationsprozesse finden seit einigen Jahren große Aufmerksamkeit [1–3]. Die „klassischen“ Katalysatoren können eine Polymerisation nur entweder radikalisch (Perverbindingen, Redoxsysteme) oder ionisch (kationisch: Lewis-Säuren, H-Ionen; anionisch: Lewis-Basen, OH-Ionen) auslösen. Ionisierende Strahlung, vor allem  $\gamma$ -, Elektronen- oder Röntgen-Strahlung, vermag radikalische, bei tiefen Temperaturen auch ionische Polymerisationsprozesse auszulösen. Dies ist durch die Konkurrenz zweier Vorgänge zu erklären: die Bildung von Radikalen beim homolytischen Zerfall angeregter Moleküle  $M^{**}$ :



und die Reaktion positiver Molekellionen  $M^+$  mit neutralen Monomermolekülen  $M$ :



Es sind bisher nur wenige durch Strahlung ausgelöste anionische Polymerisationen bekannt geworden; der Mechanismus ist wohl auch noch nicht völlig gesichert (Acrylnitril [4], Cyanwasserstoff [5]). Initiierend wirken thermische Elektronen oder negativ geladene Molekellionen.

Die Initiierungshäufigkeit ist bei strahlenchemischen Polymerisationen praktisch unabhängig von der Temperatur. Bei chemisch katalysierten Prozessen nimmt

die Radikalbildungsgeschwindigkeit dagegen mit der Temperatur zu. Bei der durch Strahlung induzierten Polymerisation läßt sich die Initiierungshäufigkeit auch während der Reaktion durch Änderung der Dosisleistung nahezu beliebig variieren.

Bei steigender Dosisleistung sinkt das mittlere Molekulargewicht des Polymeren. Bei extrem hohen Dosisleistungen (Impulsbetrieb mit Linearbeschleunigern, ca.  $10^5$  rad/Puls, maximal etwa 300 Entladungen/sec) polymerisieren einige Monomere überhaupt nicht mehr.

Die Kinetik der durch Strahlung ausgelösten Radikalpolymerisation im homogenen System entspricht der Kinetik der katalytisch ausgelösten Radikalpolymerisation. Bei niedriger Dosisleistung (niedriger Initiierungshäufigkeit I) ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  proportional  $I^{1/2}$ , da der Kettenabbruch praktisch nur biradikalisch stattfindet. Voraussetzung ist, daß das System homogen bleibt und kein Gel-(Trommsdorff-)Effekt [\*] auftritt (Zunahme von  $v_{Br}$  wegen Hemmung der Kombination radikalischer Kettenenden durch die Viscosität des Mediums).

## 2. Grundzüge der Emulsionspolymerisation

Die Kinetik der Emulsionspolymerisation unterscheidet sich in vieler Hinsicht von der Kinetik der Polymerisation im homogenen Medium. Auch einige Eigenschaften der erhaltenen Polymeren sind verschieden [6–9].

[\*] Der Gel-Effekt wurde unabhängig von mehreren Autoren gefunden: E. Trommsdorff, B. I. O. S. Report No. 363, Item 22; E. Trommsdorff et al. [12]; R. G. W. Norrish u. R. R. Smith, Nature (London) 150, 336 (1942).

[6] H. Gerrens, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 1, 234 (1959).

[7] H. Fikentscher, H. Gerrens u. H. Schuller, Angew. Chem. 72, 856 (1960).

[8] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. J. Medalia u. E. J. Meehan: Emulsion Polymerization. Interscience Publishers, New York, London 1955.

[9] H. Fikentscher, Angew. Chem. 51, 433 (1938); W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. 69, 1428 (1947).

[\*] Derzeitige Anschrift: University of Cincinnati/Ohio, Materials Science Program, Graduate School.

[1] R. Roberts: Review Series Nr. 13. IAEA, Wien 1961.

[2] A. J. Swallow: Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergamon Press, London 1960.

[3] A. Chapiro: Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience Publishers, New York, London 1962.

[4] A. D. Abkin, A. P. Scheinker, M. K. Jakowlewa u. L. P. Meschirowa, Vortrag Internat. Symposium über Makromol. Chemie, Moskau 1960; Referat: J. Polymer Sci. 53, 39 (1961); A. D. Abkin, A. P. Scheinker u. L. P. Meschirowa, J. physic. Chem. (russ.) 33, 2636 (1959); siehe dagegen [45].

[5] D. Hummel u. O. Janssen, Z. physik. Chemie NF 31, 111 (1962).

Polymerisationen in Emulsionen lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen nur durch Radikale auslösen. Eine polymerisierbare Emulsion besteht normalerweise [\*] aus Wasser, soviel Emulgator, daß die kritische Micellbildungskonzentration überschritten wird, dem flüssigen Monomeren und einem wasserlöslichen Initiator oder Initiatorsystem (z. B. Redoxsystem), das bei seinem Zerfall Radikale liefert. Nach einer qualitativen Theorie der Emulsionspolymerisation [9] löst sich ein Teil des Monomeren in den Emulgatormicellen, die dabei anschwellen (z. B. von ca. 35 Å auf ca. 45 Å Durchmesser). In der Wasserphase ist ein kleiner Teil des Monomeren echt gelöst, der größte Teil emulgiert. Die üblichen Ansätze enthalten etwa  $10^{18}$  Micellen/ml, die Micellen haben – abhängig der Art des Emulgators – einen Durchmesser von etwa 50 Å und enthalten 50 bis 100 Monomermolekülen. Die Monomertröpfchen haben eine Konzentration von etwa  $10^{10}$ /ml und einen mittleren Durchmesser von etwa 3 μ. Demnach befindet sich zu Beginn der Polymerisation bei einem Flottenverhältnis von 1:5 (Monomeres:Wasser) etwa ein Achtel des Monomeren in Micellen, der Rest in Tröpfchen.

Die in der Wasserphase entstehenden Initiatorradikale treffen vornehmlich mit den Micellen zusammen (größte Zusammenstoßwahrscheinlichkeit) und lösen in ihnen die Polymerisation aus. Das im Polymeren lösliche Monomere diffundiert aus den Tröpfchen über die Wasserphase in die polymerisierenden Teilchen. Deren Durchmesser gegen Ende der Polymerisation liegt in der Größenordnung von 10³ Å; auf der zunehmenden Teilchenoberfläche wird fortwährend freier Emulgator adsorbiert. Die Emulgatorkonzentration nimmt daher stetig ab; sie kann unter die kritische Micellbildungskonzentration sinken. Dann hört die Bildung von neuen Polymerisatteilchen praktisch auf. Schließlich sind auch die Monomertröpfchen verbraucht [\*\*], so daß die Polymerisation nur noch von dem in den Latexteilchen gelösten Monomeren unterhalten werden kann.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  steigt bis zum Verschwinden der freien Micellen an (Periode I, Teilchenbildung) und bleibt solange konstant, bis die Monomertröpfchen verbraucht sind (Periode II, 0. Reaktionsordnung). Hierauf fällt sie nach der 1. Ordnung in Bezug auf die Konzentration des Monomeren in den Monomer-Polymer-Teilchen ab (Periode III).

Die auf dieser Basis entwickelte quantitative Theorie [10,11] enthält einige Voraussetzungen und Vereinfachungen: Die Radikale werden in der wäßrigen Phase erzeugt und dringen einzeln in die Monomer-Polymer-Teilchen ein. Den Kettenabbruch kann nur ein Radikal hervorrufen, das in dieses Teilchen eindringt, nicht ein Radikal in einem benachbarten Teilchen (völlig getrennte Reaktionsräume). Die Zahl der Radikale muß stets in der Größenordnung der im System vorhandenen Teilchen liegen (häufiger Grenzfall: jeweils die Hälfte der Teilchen enthält ein Radikal). Weiterhin soll außerhalb der Teilchen, z. B. in der Wasserphase oder in den Monomertröpfchen, keine Polymerisation stattfinden. Diese Voraussetzungen sind zweifellos in vielen Fällen nur nähe-

[\*] *Vanderhoff* und *McConnell Wiley* [9a] beschrieben kürzlich „inverse“ Emulsionspolymerisationen, bei denen ein wasserlösliches Monomeres in einer inerten organischen Phase emulgiert und die Polymerisation mit einem Radikalbildner oder durch Strahlung ausgelöst wird.

[9a] Brit. Pat. 884782 (20. Dez. 1961), Dow. Chem. Comp., Erf.: *J. W. Vanderhoff* u. *R. McConnell Wiley*; Brit. Pat. 841127 (13. Juli 1960), Dow Chem. Comp., Erf.: *J. W. Vanderhoff* u. *R. McConnell Wiley*.

[\*\*] Es ist zu beachten, daß nur ein kleiner Teil der monomerfüllten Micellen von Radikalen getroffen wird, es sei denn, man wendet extrem hohe Initiatorkonzentrationen an. Es konnte nachgewiesen werden, daß beim Fehlen einer reinen Monomerphase (Tröpfchen) die Micellen zu Monomerlieferanten werden. Die Zahl der Latexteilchen in 1 ml der auspolymerisierten Emulsion ist um Größenordnungen kleiner als die ursprüngliche Zahl von Micellen/ml Emulsion.

[10] *W. V. Smith* u. *R. H. Ewart*, J. chem. Physics 16, 592 (1948).

[11] *R. N. Haward*, J. Polymer Sci. 4, 273 (1949).

rungsweise erfüllt. Abweichungen von der Theorie sind vor allem bei merklich wasserlöslichen Monomeren [\*] und bei sehr großen oder sehr kleinen Emulgatormengen zu erwarten. Ebenso hat die Art des Emulgators einen deutlichen Einfluß auf die Kinetik der Emulsionspolymerisation. Sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde praktisch nur beim Styrol gefunden [\*\*].

### 3. Kinetik der durch ionisierende Strahlung ausgelösten Emulsionspolymerisation

#### a) Initiierung und Kettenabbruch

Durch Strahlung oder Licht ausgelöste sowie chemisch initiierte radikalische Kettenreaktionen haben meistens die gleiche Kinetik. Unterschiedlich sind die Initiierung und allenfalls der Kettenabbruch bei extrem hohen Dosisleistungen. Bei der durch Strahlung ausgelösten Emulsionspolymerisation können die initiierenden Radikale in allen Phasen des Systems gebildet werden: in der Monomerphase, in der Wasserphase und an den Emulgatormolekülen, bei fortschreitender Polymerisation außerdem an den Polymermolekülen. Wieviele Radikale in jeder Phase entstehen, wird durch die Konzentration der Moleküle (genauer: ihrer Elektronen), durch ihre „Strahlungsempfindlichkeit“ und möglicherweise auch durch die Geometrie des Emulsionssystems (Größe der Tröpfchen und der Micellen, mittlerer Abstand der Micellen) bestimmt. Außerdem ist zu beachten, daß durchaus nicht alle radiolytisch entstandenen Radikale die gleiche Wirksamkeit haben [14,15]. Bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen wird man die initiierenden Radikale, die im Emulgator entstehen, vernachlässigen können. Wenn die Strahlungsempfindlichkeit des Monomeren wesentlich kleiner als die des Wassers ist, werden die Radikale vornehmlich in der Wasserphase gebildet. Das gleiche muß für Systeme mit niedriger Anfangskonzentration an Monomeren gelten.

Ionisierende Strahlung bewirkt in Wasser, sehr vereinfacht dargestellt, eine homolytische Spaltung:



Außerdem wird folgender Prozeß diskutiert:



Für die Polymerisationsauslösung scheinen vornehmlich die OH-Radikale wirksam zu sein. Bei der strahlenchemischen Polymerisation wäßriger Lösungen von Acrylnitril ließ sich die Initiierung durch OH-Radikale beweisen [16]. Ob und in welchem Ausmaß H-Atome

[\*] Auf den Anteil an Lösungspolymerisation, vor allem zu Beginn der Reaktion, haben u. a. *Trommsdorff* et al. [12] sowie *Sata* und *Harisaki* [13] hingewiesen.

[\*\*] Eine Zusammenstellung der Forderungen der quantitativen Theorie der Emulsionspolymerisation findet man bei [7], S. 858.

[12] *E. Trommsdorff*, *H. Köhle* u. *P. Lagally*, Makromolekulare Chem. 1, 169 (1947).

[13] *N. Sata* u. *Y. Harisaki*, Kolloid-Z. 124, 36 (1951).

[14] *C. H. Bamford* u. *A. D. Jenkins*, J. Polymer Sci. 53, 149 (1961).

[15] *S. Okamura*, *K. Katagiri* u. *T. Yonezawa*, J. Polymer Sci. 42, 535 (1960).

[16] *F. S. Dainton*, J. physic. Colloid Chem. 52, 490 (1948).

aufreten und die Polymerisation auslösen, ist noch nicht geklärt [17]. Über die Natur der Radikale, die aus Monomeren radiolytisch entstehen und die Polymerisation auslösen, ist nichts Sichereres bekannt.

### b) Übergänge zur Polymerisation in Substanz: Dispersionspolymerisation und Perlpolymerisation

Bei der Dispersionspolymerisation und bei der Perlpolymerisation arbeitet man ohne micellbildenden Emulgator, jedoch meist mit einem Schutzkolloid, z. B. Polyvinylalkohol. Bei der Dispersionspolymerisation verwendet man einen wasserlöslichen Initiator, z. B. Kaliumperoxydisulfat, gelegentlich

einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle von 200 C Stärke polymerisiert. Die wichtigsten Ergebnisse und einige Vergleichswerte zeigt Tabelle 1. Der Umsatz war bis etwa 60% linear von der Zeit abhängig, die Neigung der Geraden war etwa der 0,65-ten Potenz der Dosisleistung proportional:

$$v_{Br} \sim I^{0,65}$$

( $v_{Br}$  = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit,  $I$  = Initiierungshäufigkeit  $\sim$  Dosisleistung)

Die Potenz von  $I$  ist etwas höher als bei der Polymerisation in Substanz (0,5) und in Emulsion (0,4 für Styrol). Höhere Potenzen von  $I$  (zwischen 0,5 und 1) findet man vornehmlich bei der Fällungspolymerisation

Tabelle 1. Dispersionspolymerisation von Styrol bei 20 °C [18].  
Verhältnis Styrol:Wasser = 1:10; 0,18 % Polyvinylalkohol als Schutzkolloid.

Dosisleistung [a] [eV/g·min]	$v_{Br}$ [%/min]	$v_{Br}$ bei Polym. in Substanz [b] [%/min]	Dosis [eV/g]	MG des lösli. Anteils	MG bei Polym. in Substanz [c]	in Benzol unlöslich [%]
$8,7 \cdot 10^{15}$	0,007 [d]	0,0014 bis 0,0017	$2,62 \cdot 10^{19}$ $1,45 \cdot 10^{19}$	16100 22800	150000	17,1 20,9
$2,21 \cdot 10^{15}$	0,0032	0,00075	$3,78 \cdot 10^{19}$ $2,44 \cdot 10^{19}$ $1,28 \cdot 10^{19}$	23600 27200 34700	280000	12,8 13,8 16,6
$0,97 \cdot 10^{15}$	0,0017	0,0005	$1,74 \cdot 10^{19}$ $1,48 \cdot 10^{19}$ $1,05 \cdot 10^{19}$	55000 43000 51000	410000	22,1 20,3 25,3

unter Zugabe eines Reduktionsmittels wie Natriumhydrogen-sulfit. Bei sehr hoher Konzentration des Schutzkolloids zeigen sich in der Kinetik Ähnlichkeiten zur Emulsionspolymerisation. Bei der Perlpolymerisation initiiert man mit einem „öllöslichen“ Initiator, z. B. mit Dibenzoylperoxyd.

Die Kinetik der Perlpolymerisation entspricht der Kinetik der Polymerisation in Substanz („wassergekühlte Polymerisation in Substanz“); die Polymerisationsgeschwindigkeit ist im Bereich geringer Umsätze proportional der Quadratwurzel der Initiatorkonzentration (Kettenabbruch durch Kombination radikalischer Kettenenden).

Die Kinetik der Dispersionspolymerisation ist komplizierter. Die initiierenden Radikale entstehen in der Wasserphase und dringen in die Monomertröpfchen ein; sie können aber auch eine Polymerisation gelöster Monomermoleküle in der Wasserphase hervorrufen. Je nach der Größenverteilung der dispergierten Tröpfchen (abhängig von Art und Konzentration des Schutzkolloids) und der Löslichkeit des Monomeren im Wasser und im Polymeren ähnelt die Reaktion der Emulsionspolymerisation (hohe Reaktionsgeschwindigkeit, hohe Molekulargewichte) oder der Perlpolymerisation, jeweils mit einem gewissen Anteil an Fällungspolymerisation. Bei der Fällungspolymerisation fällt ein Polymerisatteilchen, wenn es eine gewisse Größe überschreitet, aus der Lösung aus.

Löst man eine Dispersionspolymerisation durch Strahlung aus, so können initiierende Radikale zusätzlich am Schutzkolloid und in den Monomertröpfchen erzeugt werden. Die Kinetik wird komplizierter. Die einzige eingehende Studie hierüber stammt von Chapiro und Maeda [18]. Ihre Polymerisationsansätze bestanden aus 5,5 ml Styrol, 0,09 g Polyvinylalkohol und 45 ml Wasser. Sie wurden unter Luftabschluß und Röhren in abgeschmolzenen Pyrexglasgefäßen durch die Strahlung

[17] E. Collinson u. F. S. Dainton, Discuss. Faraday Soc. 12, 212 (1952); F. Fiquet u. A. Bernas, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 51, 47 (1954).

[18] A. Chapiro u. N. Maeda, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 56, 230 (1959).

$v_{Br}$  = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit.

MG = mittleres Molekulargewicht.

[a] Chapiro [3] gab die Werte um etwa 7 % niedriger an.

[b] Nach [19] und [20].

[c] Nach [20].

[d] Für die gleiche Umsatzgeschwindigkeit benötigten Ballantine et al. [21] bei der Polymerisation in Substanz bei 30 °C die 20-fache Dosisleistung ( $1,78 \cdot 10^{17}$  eV/g·min).

[22], bei der das Polymere aus der Lösung ausfällt, sobald es eine bestimmte Größe erreicht hat, wobei das radikalische Ende eingeschlossen und vor einem Zweierabbruch bewahrt wird. Der Anteil an Lösungspolymerisation ist wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Styrols sicher klein.

Die mittleren Molekulargewichte des löslichen Anteils verhielten sich umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Dosisleistung:

$$\overline{M} \sim I^{-0,5}$$

Dies ist die Abhängigkeit, die man bei Polymerisationen im homogenen Milieu bei biradikalischem Kettenabbruch findet.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  war drei- bis fünfmal so groß wie bei der durch Strahlung ausgelösten Polymerisation von Styrol in Substanz [\*]. Dies

[19] M. Magat u. L. Reinisch, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 1, 194 (1956).

[20] A. Chapiro u. P. Wahl, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 238, 1803 (1954).

[21] D. S. Ballantine, A. Glines, D. D. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian u. A. J. Restaino, J. Polymer Sci. 19, 219 (1956).

[22] A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler u. M. Magat, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 1037 (1949).

[\*] Die Angaben über die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der durch Strahlung ausgelösten Polymerisation von Styrol in Substanz sind ziemlich unterschiedlich, so daß das hier angegebene Verhältnis nicht gesichert erscheint.

kann sowohl durch eine größere Initiierungshäufigkeit (wenn die Gesetze der homogenen Polymerisation gelten) als auch durch eine verzögerte Abbruchreaktion erklärt werden. Letzteres ist unwahrscheinlich, da der Trommsdorff-Effekt beim Styrol erst bei höheren Umsätzen auftreten dürfte (siehe dagegen [23]). Auch ist ein Vergleich mit der Emulsionspolymerisation wegen der niedrigen Konzentration des Schutzkolloids [\*] (große Teilchen) und wegen der niedrigen Molekulargewichte nicht statthaft. Wir nehmen an, daß bei der Initiierung die in der Wasserphase gebildeten OH-Radikale (und allenfalls H-Atome) eine wesentliche Rolle spielen. Die Initiierungshäufigkeit ist hier zwanzig- bis dreißigmal größer als bei der strahlenchemischen Polymerisation von Styrol in Substanz. Dabei wird vorausgesetzt, daß die kinetische Kettenlänge bei der durch  $\gamma$ -Strahlung induzierten Dispersionspolymerisation von Styrol nur etwa halb so groß ist wie bei der Polymerisation in Substanz (halbe mittlere Molekulargewichte bei gleicher Bruttoreaktionsgeschwindigkeit),  $v_{Br}$  aber drei- bis fünfmal größer ist. Das gesamte bestrahlte Volumen war bei den Ansätzen rund zehnmal so groß wie das Monomervolumen; die Zahl der erzeugten Polymerketten ist also insgesamt nur zweieinhalb- bis sechsmal so groß wie bei der Polymerisation von Styrol in Substanz. Bei der Dispersionspolymerisation von Styrol ist  $G_{Polymer} = 2$  bis  $4$  [\*\*] ( $G_R$ , Styrol = 0,6 bis 0,7 [24]).

Die Übereinstimmung mit  $G_{OH}$  ( $\approx 2,6$ ) läßt noch nicht den Schluß zu, daß ein beträchtlicher Anteil der im Wasser gebildeten Radikale eine Polymerisation ausgelöst hat, denn das Ausmaß von Übertragungsreaktionen und der  $G_R$ -Wert für Styrol sind nicht genau bekannt. *Ballantine et al.* [21] geben für  $25^\circ C$  etwa 2 an, nach *Okamura et al.* [25] ist  $G_R$ , Styrol = 1,7. Sind diese Werte richtig, dann findet bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Dispersionspolymerisation des Styrols nur eine geringe Initiierung in der Wasserphase statt.

Sehr eigenartig ist die Bildung beträchtlicher Anteile (13 bis 25%) an benzol-unlöslichem Material, die Abnahme der Menge dieses Gels bei zunehmendem Umsatz und der hohe Anteil bei niedrigen Dosisleistungen. Dieser Effekt ist unzweifelhaft auf eine Nebenreaktion zurückzuführen. Eine Vernetzung des Polystyrols in diesem Ausmaß durch Dosen in der Größenordnung von  $10^5$  rad ist ausgeschlossen.

*Chapiro* und *Maeda* vermuten, daß das benzol-unlösliche Material ein Ppropfcopolymerisat aus Styrol und Polyvinylalkohol ist. Daß die Menge des benzol-unlöslichen Materials mit steigenden Umsätzen abnimmt, läßt sich dann so erklären: Polyvinylalkohol in wäßriger Lösung (Konzentration: einige Prozent) depolymerisiert rasch bei Bestrahlung; das erste Minimum des Molekulargewichtes wird bei etwa  $2 \cdot 10^5$  rad erreicht [26].

[23] B. M. E. van der Hoff, J. Polymer Sci. 33, 487 (1958).

[\*] Normalerweise arbeitet man bei der technischen Suspensionspolymerisation mit 5 bis 10% Schutzkolloid, bezogen auf das Monomere.

[24] A. Chapiro u. M. Magat: Actions Chimiques et Radiobiologiques des Radiations, 3<sup>e</sup> série, Masson, Paris 1958.

[\*\*] Anzahl der pro 100 eV absorbierte Strahlungsenergie gebildeten Polymermoleküle.

[25] S. Okamura, T. Manabe u. S. Futami, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 60, 853 (1957); Chem. Zbl. 1959, 2408.

[26] K. Shinohara, A. Amemiya, M. Matsumoto, Y. Shinohara u. S. Ohnishi: Peaceful Uses of Atomic Energy II. Genf 1958, Bd. 29, S. 186.

Offenbar initiieren diese radikalischen Bruchstücke eine Blockpolymerisation. Die Copolymeren sind zunächst hydrophil und in Benzol unlöslich, bleiben also in der Wasserphase oder in der Grenzschicht. Wird die Polyvinylalkohol-Kette am Copolymeren abgebaut, vermutlich unter neuerlicher Ppropfung, so überwiegt schließlich der Polystyrolanteil und das Copolymer wird in Benzol löslich. Denkbar sind auch Übertragungsprozesse von wachsenden Polymerketten auf den Polyvinylalkohol mit nachfolgender Ppropfung.

### c) Emulsionspolymerisation von Styrol

Die erste quantitative Untersuchung durch Strahlung ausgelöster Emulsionspolymerisation von Styrol stammt von *Ballantine et al.* [27]. Ihre wichtigsten Ergebnisse und die Werte anderer Autoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  nimmt mit steigender Temperatur zu (nicht bei *Meschirowa et al.* [28] und *Hummel et al.* [30]);  $\log v_{Br}$  ist eine lineare Funktion der reziproken Temperatur, aus der sich die gesamte Aktivierungsenergie der Reaktion ( $E_{Br}$ ) zu 3,69 kcal/Mol berechnen lässt. Sie setzt sich additiv aus der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion ( $E_W$ ) und der scheinbaren Aktivierungsenergie der Teilchenbildung ( $E_N$ ) zusammen:

$$E_{Br} = E_W + E_N$$

$E_W$  ist sicher größer (*Vanderhoff et al.* [29]: 7,2 kcal/Mol; *Smith* [31]: 11,7 kcal/Mol) als  $E_{Br}$ ,  $E_N$  ist also negativ. *Meschirowa et al.* [28] verfolgten die Reaktion dilatometrisch; wegen der sehr hohen Dosisleistung waren die Perioden I und II nicht zu unterscheiden. Weder die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit noch das mittlere Molekulargewicht zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie *Ballantine et al.* beobachteten. Aus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und dem Durchschnittspolymerisationsgrad schätzten *Meschirowa et al.* 10<sup>1</sup> bis 10<sup>3</sup> als Größenordnungsbereich für die Abbruchskonstante  $k_t$ . Wurde die Strahlungsquelle während der Polymerisation entfernt, so lief die Reaktion noch einige Zeit weiter (siehe Tabellen 2 und 3).

Nach der Theorie der Emulsionspolymerisation steigt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit mit der 0,4-ten Potenz der Initiierungshäufigkeit. Die von *Meschirowa et al.* [28] und von uns [30] gefundenen Werte für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit gehorchen dieser Abhängigkeit überraschend genau. Die Werte von *Ballantine et al.* [27] liegen erheblich niedriger, möglicherweise wegen einer nicht berücksichtigten Inhibierungsperiode oder des Einflusses eindiffundierten Sauerstoffs. Abb. 1 zeigt das Abnehmen der mittleren Molekulargewichte bei fortschreitender Reaktion.

[27] D. S. Ballantine, A. Glines, T. Colombo u. E. Manowitz, US-Atomic Energy Commission BNL Report 294, März 1954.

[28] L. P. Meschirowa, M. K. Jakowlewa, A. V. Matwejewa, A. D. Abkin, P. M. Chomikowskij u. S. S. Medwedew, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 68 (1959).

[29] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski u. B. W. Wilkinson, J. Polymer Sci. 50, 265 (1961).

[30] D. Hummel, G. Ley u. Christel Schneider, Vortrag ACS-Meeting, Chicago 1961; Advances Chem. Series 34, 60 (1962).

[31] W. V. Smith, J. Amer. chem. Soc. 70, 3695 (1948).

Tabelle 2. Durch Strahlung ausgelöste Emulsionspolymerisation von Styrol. (Strahlenquelle:  $^{60}\text{Co}$ ; bei [27]  $^{182}\text{Ta}$ )

Dosisleistung [*] (eV/g·min)	Temp. [°C]	Emulgator (bez. auf H <sub>2</sub> O)	Verhältnis [Styrol:H <sub>2</sub> O]	$\nu_{\text{Br}}$ [%/min]	$\overline{\text{MG}} \cdot 10^{-6}$ des Polym.	Lit.
0,5·10 <sup>14</sup> 2·10 <sup>14</sup>	25	1,3 % Na-Dodecylsulfat	ca. 1:8	0,18 (max.) 0,36 (max.)	3,5 2,7	[30]
	30	1,5 % Na-Di- 2,25 % hexylsul- 2,25 % fosuccinat	1:4 1:1,5	—	0,821 1,04 1,25	[29]
	5,03·10 <sup>16</sup>	1,5 % Na-Di- 2,25 % hexylsul- 2,25 % fosuccinat	1:4 1:1,5	—	1,15 1,54 1,92	[29]
		1,5 % Na-Di- 2,25 % hexylsul- 2,25 % fosuccinat	1:4 1:1,5	—	1,39 1,99 2,34	[29]
	25	1 % „Duponol G“ [**]	1:9	0,6	1,726 (Anf.) 0,885 (Ende)	[27]
	35			0,75	1,5 (Anf.) 0,8 (Ende)	[27]
	45			0,9	2,06 (Anf.) 1,2 (Ende)	[27]
2,5·10 <sup>17</sup>	25–87	3 % C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SO <sub>3</sub> Na 3 % C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COONa	1:3	6,65 (50 °C) 12,4 (50 °C) Anf.	1,72–1,56 1,53–1,04	[28]

$\nu_{\text{Br}}$  = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit;

$\overline{\text{MG}}$  = mittleres Molekulargewicht.

[\*] Die in rad/Std. angegebenen Werte wurden unter Berücksichtigung der Dichte der Medien in eV/g·min umgerechnet.

[\*\*] Vermutlich Aminsalt eines n-Alkylsulfats.

Vanderhoff et al. [29] untersuchten die durch  $\gamma$ -Strahlen induzierte Emulsionspolymerisation des Styrols nach der Methode des konkurrierenden Teilchenwachstums:

Man gibt zu einem monodispersen Latex, der Teilchen in zwei Größen enthält, Monomeres und initiiert die Polymerisation katalytisch oder durch ionisierende Strahlung (Dosisleistung: 3,3·10<sup>5</sup> rad/Std.; Polymerisa-

tionsdauer: 12 bis 18 Stunden [31a]. Die Geschwindigkeit der Volumenzunahme ist der n-ten Potenz des Teilchendurchmessers proportional:  $dV/dt \sim D^n$

Die Theorie der Emulsionspolymerisation nach Smith und Ewart [10] fordert für n den Wert 0 (Unabhängigkeit des Teilchenwachstums vom Teilchenvolumen).

Vanderhoff et al. fanden für die durch Persulfat und für die durch  $\gamma$ -Strahlung initiierte Emulsionspolymerisation ähnliche oder gleiche Werte für n (n = 1 bis 2 bei kleinen Teilchen). Bei Verwendung des öllöslichen Dibenzoylper-

[31a] J. W. Vanderhoff, persönliche Mitteilung.

[32] M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua u. E. J. Hart, J. Amer. chem. Soc. 73, 1700 (1951).

Tabelle 3. Reaktionskonstanten bei der Polymerisation von Styrol in Emulsion und in Substanz.

	Polym. in Substanz [32]	Emulsionspolymerisation				[30]
		[31]	[23]	[29]	[28]	
Verhältnis Monomer: Wasser	—	—	1:8 1:4 1:1,5	—	1:3	1:7
Emulgator	—	„Seife“	„Seife“	1,5 % Na-Dihexyl- sulfosuc- cinat	3 % C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SO <sub>3</sub> Na oder C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CO <sub>2</sub> Na	1,3 % Na-Dodecyl- sulfat
Temp. [°C]	30	25 50	50	30	25 bis 87	25
Durchmesser der Polymerisat- Teilchen [Å]	—	500 1500 [a]	2210	680 bis 1320 940 bis 1850	—	880 bis 1440
$k_p/k_t$ [†]	2,178·10 <sup>6</sup> [b]	—	—	—	—	0,089
$k_p$ [l/Mol·sec]	55	110 [c] 390	122	88 bis 160	—	—
$k_t$ [l/Mol·sec]	2,525·10 <sup>7</sup> [b]	—	3,1·10 <sup>4</sup>	5,25·10 <sup>3</sup> [d]	10 bis 10 <sup>3</sup>	1,32·10 <sup>3</sup> [e]

[†]  $k_p$  = Wachstumskonstante;  $k_t$  = Abbruchkonstante.

[a] Mittlerer Durchmesser.

[b] Kettenabbruch durch Radikalkombination. In der Originalveröffentlichung sind die Werte für  $k_p/2 k_t$  (= 1,089·10<sup>6</sup>) und für 2  $k_t$  (= 5,05·10<sup>7</sup>) angegeben.

[c] Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion  $E_w = 11,7$  kcal/Mol.

[d] Unter der Annahme berechnet, daß alle in der Wasserphase gebildeten Radikale die Polymerisation auslösen können.

[e] Aus  $k_p/k_t$  mit  $k_p = 110$  [31] berechnet.

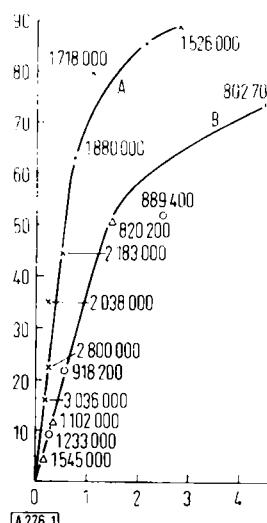


Abb. 1. Abnahme des mittleren Molekulargewichts (Zahlen an den Meßpunkten) mit fortschreitender Emulsionspolymerisation des Styrols [25]. Reaktionstemperatur:  $25 \pm 1,5^\circ\text{C}$ ; Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation: 0,60 %/min; Strahlungsquelle:  $^{182}\text{Ta}$ ; Dosisleistung: 60000 rad/Std.

Kurve A: Verhältnis Styrol/Wasser = 1:7.

Emulgator: 3 % Duponol G.

Kurve B: Verhältnis Styrol/Seifenlösung = 1:9.

Emulgator: 1 % Duponol G.

O und Δ: Meßwerte zweier Versuchsreihen.

Ordinate: Umsatz [%]; Abszisse: Zeit [Std.]

oxyds als Initiator und hinreichend großen Latexteilchen ( $2640 \text{ \AA}$  und  $5570 \text{ \AA}$ ) war  $n = 3$ ; bei kleineren Latexteilchen ließ sich die Polymerisation durch Dibenzoylperoxyd nicht mehr auslösen. Diese Ergebnisse zeigen, daß die mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und die mit  $\gamma$ -Strahlung initiierten Emulsionspolymerisationen des Styrols ähnlich verlaufen (Bildung der auslösenden Radikale vorwiegend in der Wasserphase). Die Smith-Ewart-Kinetik wird nicht streng erfüllt.

An auspolymerisierten Latices wurde die Aufnahmefähigkeit der Polymerisations-Teilchen für Monomeres bestimmt (siehe Tabelle 2 [29]). Das Verhältnis der Monomer- zur Polymerkonzentration nahm linear mit dem Teilchendurchmesser zu und lag zwischen 1,3 und 2,2. Daraus wurde auf die Monomerkonzentration in den Monomer-Polymer-Teilchen während der Polymerisation geschlossen.

Ein interessantes Ergebnis hatte die Berechnung von  $\rho$  (Eintritts- und Bildungsgeschwindigkeit der Radikale in den Teilchen) aus den  $G_R$ -Werten [\*] für die in den Ansätzen enthaltenen Molekelarten (der Emulgator blieb unberücksichtigt). Tabelle 4 zeigt, daß bei Flotten mit 20 % Styrol 98 %, bei Flotten mit 40 % Styrol immer noch 95,8 % der Radikale in der Wasserphase gebildet werden. Selbst wenn der  $G_R$ -Wert für Wasser zu hoch angesetzt wäre (nach Hochanadel ist  $G_R(\text{H}\cdot) + G_R(\cdot\text{OH}) = 4,8$ ; vgl. [2]), kann man immer noch mit Sicherheit sagen, daß bei der mit  $\gamma$ -Strahlung induzierten Emulsionspolymerisation die Mehrheit der Radikale in der Wasserphase gebildet wird.

Hummel et al. [30] verfolgten die durch  $\gamma$ -Strahlung induzierte Emulsionspolymerisation des Styrols in einem Dilatometer (siehe Tabellen 2 und 3). Das Gerät (Abb. 2) ähnelt dem von Gerrens beschriebenen. Zur Messung diente eine mit Quecksilber gefüllte Präzisionskapillare (wahlweise 2, 3 und 4 mm

[\*] Für  $\text{H}_2\text{O}$  wurde  $G_R = 6,7$  zugrundegelegt. Dieser Wert schließt die Bildung von H-Atomen ein.

Tabelle 4. Radikalbildung bei der durch Strahlung ausgelösten Emulsionspolymerisation von Styrol.

Phase	$G_R$ [Radik./100 eV]	20 % Styrol		40 % Styrol	
		Pro sec und g Phase gebildete Radikale [†]	% der gesamten Radikalproduktion	[Radikale pro sec und MP-Teilchen]	% der gesamten Radikalproduktion
Wasser	6,7	$5,6 \cdot 10^{13}$	98 %		95,8 %
Styrol	0,7	$3,5 \cdot 10^{12}$	1,5 %	$23 \cdot 10^{13}$	4,0 %
Polystyrol	0,1	$3,4 \cdot 10^{11}$	0,5 %		0,2 %

[†] Bei einer Dosisleistung von 48400 rad/h oder  $5,05 \cdot 10^{16} \text{ eV/min} \cdot \text{gH}_2\text{O}$ .

MP-Teilchen = Monomer-Polymer-Teilchen.

Durchmesser), in die ein Platindraht von 0,1 mm Durchmesser axial eingeschmolzen war. Die bei der Polymerisation kontrahierende Emulsion zieht die Quecksilbersäule hinter sich her und gibt den Platinfadens allmählich frei; die Widerstandsänderung wird mit einem Kompensationsschreiber registriert. Vor jeder Messung muß die Kapillare mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. Die Apparatur wurde in einen Thermostaten so eingesetzt, daß das Reaktionsgefäß über einem Unterwasser-Magnetrührer stand. Die Anordnung war geometrisch reproduzierbar im Bestrahlungsraum fixiert. Die homogenisierte Emulsion wurde unter Argon eingefüllt.

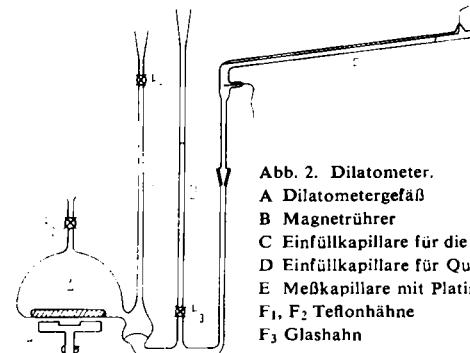


Abb. 2. Dilatometer.  
A Dilatometergefäß  
B Magnetrührer  
C Einfüllkapillare für die Emulsion  
D Einfüllkapillare für Quecksilber  
E Meßkapillare mit Platindraht  
F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> Teflonhähne  
F<sub>3</sub> Glashahn

Als Strahlenquelle diente ein  $^{60}\text{Co}$ -Zylinder von 6 bis 7 C Aktivität. Die Dosisleistungen betrugen je nach der geometrischen Anordnung 200, 50 oder 22 rad/Std. ( $2 \cdot 10^{14}$ ,  $0,5 \cdot 10^{14}$  bzw.  $0,22 \cdot 10^{14} \text{ eV/g min}$ ). Die Inhibierungsperiode dauerte 1 bis 150, meist etwa 10 Minuten. Um einen Versuch abzubrechen, wurde die Strahlenquelle in den Betonschutz versenkt und der Latex in eine Hydrochinonlösung gegossen. Abb. 3a zeigt den Reaktionsverlauf beim Styrol. Er entspricht weitgehend der Kurve, die man mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als Initiator erhält.

Die Theorie fordert, daß nach dem Abschluß der Teilchenbildung und bei Anwesenheit von Monomer-Tröpfchen die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  unab-

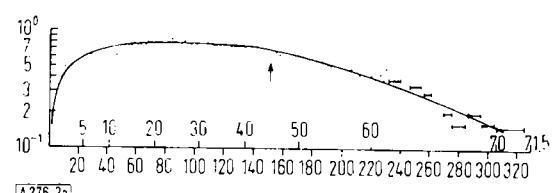


Abb. 3a. Emulsionspolymerisation von Styrol.

↑: Verschwinden der reinen Monomerphase.

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit [mg/g Emulsion · 2 min]  
Abszisse oben: Umsatz [%]  
unten: Zeit [min]

hängig von der Initiierungshäufigkeit ist. Um dies für die durch  $\gamma$ -Strahlung induzierte Emulsionspolymerisation zu prüfen, wurde während der Periode 0. Ordnung die Dosisleistung von 50 rad/Std. auf 200 rad/Std. erhöht. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit stieg um etwa 30 %. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, daß die mittlere Radikalkonzentration pro Teilchen etwas erhöht ( $>0,5$ ) ist, daß also die Abbruchreaktion schon etwas verzögert ist (Trommsdorff-Effekt). Dies stimmt qualitativ mit einem Befund von *van der Hoff* [23] überein. Wird die Polymerisation von Anfang an mit vierfacher Dosisleistung (Initiierungshäufigkeit) durchgeführt, dann steigt die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Periode 0. Ordnung) auf das Doppelte, entsprechend der Beziehung:

$$v_{Br} \sim I^{0.5}$$

Die Theorie fordert eine Abhängigkeit von der 0,4-ten Potenz. Es läßt sich noch nicht sagen, ob der beobachtete Unterschied reell ist.

Wir bestimmten aus dem Anlauf- und Abklingeffekt (pre- and aftereffect, siehe 4. Kap.) das Verhältnis der Wachstumskonstante  $k_p$  zur Abbruchkonstante  $k_t$ . Unter Verwendung des  $k_p$ -Wertes für die Emulsionspolymerisation von Styrol bei 25 °C ergibt sich damit die Konstante der Abbruchreaktion zu  $k_t = 1320 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ . *Vanderhoff* et al. [29] berechneten aus ihren Versuchen einen Wert von 5250. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist angesichts der experimentellen Unsicherheiten beider Methoden nicht erheblich; beide Werte liegen jedoch um rund vier Zehnerpotenzen unter dem für die Substanzpolymerisation von Styrol gefundenen Wert ( $2 k_t = 5,05 \cdot 10^7$  [32]). Hierdurch ist die von der Theorie geforderte Verzögerung der Abbruchreaktion für die Emulsionspolymerisation von Styrol bewiesen.

Aus unseren Ergebnissen läßt sich  $\rho$  zu  $1,2 \cdot 10^{13}$  Radikale/min·g Emulsion berechnen (unter Verwendung des hohen  $G_R$ -Wertes für H<sub>2</sub>O von 6,7; organische Phasen wurden vernachlässigt). Während der Periode 0. Ordnung bilden sich etwa  $9 \cdot 10^{13}$  Polymermoleküle/min. Das würde bedeuten, daß jedes Radikal sieben bis acht Polymermoleküle erzeugt. Dieses überraschende Ergebnis ist teilweise auf Übertragungsreaktionen zurückzuführen (siehe Abschnitt 3 g δ).

#### d) Methylmethacrylat

Styrol löst sich bei 25 °C zu 0,027 % [8] in Wasser, Methylmethacrylat bei 20 °C zu 1,6 %. Daher kann bei der Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat die Polymerisation in der Wasserphase nicht mehr wie beim Styrol vernachlässigt werden [12]. Die in der Wasserphase gebildeten Polymerteilchen werden in Gegenwart eines Emulgators während der Polymerisation durch die Aufnahme von Monomeren zu normalen Monomer-Polymer-Teilchen. Dies hat ein steiles Ansteigen der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Periode I zur Folge. Außerdem tritt beim Methylmethacrylat der Geleffekt schon früher und insgesamt wesentlich stärker auf als beim Styrol. Das gilt sowohl für die Polymerisation in Substanz als auch für die Emulsionspolymerisation.

Für die durch  $\gamma$ -Strahlung induzierte Substanzpolymerisation von Methylmethacrylat haben *Okamura* et al. [33] nachgewiesen, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von 7 bis 8 % konstant ist, danach aber mit dem Logarithmus des Umsatzes linear zunimmt (Meßwerte bis 60 % Umsatz). Es ist zu erwarten, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der

[33] S. Okamura, H. Inagaki u. K. Katagiri, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 60, 850 (1957); Chem. Zbl. 1959, 2408.

Tabelle 5. Polymerisation von Methylmethacrylat.

Polymerisation in Substanz				Emulsionspolymerisation					
$v_{Br}$ [a] [%/min]	Temp. [°C]	Initiierung durch	Lit.	$v_{Br}$ [%/min]	Temp. [°C]	Verhältnis Monomeres: H <sub>2</sub> O	Emulgator	Initiierung durch	Lit.
0,09	60	0,1 % Di-benzoyl-peroxyd	[12]	2,5	70 bis 74	1:5	0,2 % Türkisch-rotöl	0,0125 % K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[12]
0,026	30	$3 \cdot 10^{16}$ eV/g·min	[33]	1,1 [b]	60	1:12,5	0,2 % Na-Dodecylsulfat	0,1 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	[35]
0,057	30	ca. $4 \cdot 10^{16}$ eV/g·min	[21]	0,63 [c]	25	1:8	1,3 % Na-Dodecylsulfat	$2 \cdot 10^{14}$ eV/g·min	[30]
				0,9 2,0 4,6	20	keine Angabe	0,01   % Na-Dodecylbenzol-1 sulfonat	$2 \cdot 10^{16}$ eV/g·min	[37]
				0,16 [d] 0,25 0,65	20	1:9	0,1 % Lauryl-trimethylammonium-chlorid	$2,5 \cdot 10^{14}$ $1,5 \cdot 10^{15}$ $2 \cdot 10^{16}$ eV/g·min	[37]
				13,8 13,8 (Anf.)	25 50	1:3	3 % C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> SO <sub>3</sub> Na	$2,5 \cdot 10^{17}$ eV/g·min	[28]

[a] Bei niedrigen Umsätzen.

[b] Mittelwert der 1. Stunde.

[c] Während der kurzen Periode 0. Ordnung.

[d] Ungefähr Werte aus einem Diagramm; sie schließen vermutlich die Inhibierungsperiode und die Periode der Teilchenbildung ein.

Emulsionspolymerisation durch den Einfluß dieser beiden Effekte (Teilchenbildung in der Wasserphase und Geleffekt) von einer höheren Potenz der Initiierungshäufigkeit abhängt, als die Theorie es fordert (0,4).

Den Einfluß von Art und Konzentration des Emulgators auf die Emulsionspolymerisation des Methylmethacrylates [34] und anderer Monomerer [35,36] in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit der Monomeren haben *Okamura* und *Motoyama* untersucht. Sie beobachteten bei den weniger wasserlöslichen Monomeren (Styrol, Methylmethacrylat) eine stetige Zunahme der maximalen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit mit steigender Emulgatorkonzentration, wogegen bei den stärker wasserlöslichen Monomeren (Methylacrylat, Vinylacetat und Acrylnitril) die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit oberhalb einer bestimmten Emulgatorkonzentration wieder abnimmt.

Über die durch  $\gamma$ -Strahlen induzierte Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat liegen bisher drei Arbeiten vor [28,30,37] (siehe Tabelle 5). Wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen lassen sich die Werte der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nicht ohne weiteres vergleichen. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation des Methylmethacrylates 100- bis 200-mal größer als bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Polymerisation in Substanz [28,36,37].

Die von *Meschirowa* et al. und von uns gefundenen Werte stimmen gut überein. Ausgehend von dem bei der niedrigen Dosisleistung gemessenen Wert läßt sich für die hohe Dosisleistung eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von etwa 11%/min berechnen; *Meschirowa* et al. fanden 13,8%/min (siehe Tabelle 5).

Abb. 3b zeigt eine von uns bestimmte Umsatzkurve. Dem steilen Anstieg der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit während der Periode der Teilchenbildung folgt zunächst eine kurze Periode 0. Ordnung. Dann steigt die Kurve weiter und erreicht bei etwa 50% Umsatz ein Maximum. Kurz danach fällt sie steil ab, und zwar weder nach der 1. noch nach der 2. Ordnung in

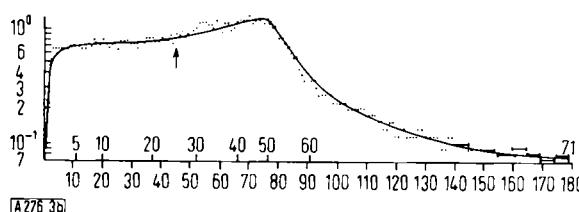


Abb. 3b. Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat.

↑: Verschwinden der reinen Monomerphase

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  
[mg/g Emulsion·min]

Abszisse oben: Umsatz [%]  
unten: Zeit [min]

[34] S. Okamura u. T. Motoyama, Chem. high Polymers (Tokyo) 12, 109 (1955); Chem. Abstr. 51, 1645 (1957).

[35] S. Okamura u. T. Motoyama, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57, 930 (1954); Chem. Abstr. 50, 850 (1956).

[36] S. Okamura u. T. Motoyama, Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ. 17, 220 (1955); Chem. Abstr. 50, 6831 (1956).

[37] S. Okamura, T. Motoyama, T. Manabe u. H. Inagaki, IAEA: Conf. on Large Radiation Sources in Industry, Warschau 1959. Bd. 1, S. 361.

bezug auf die Monomerkonzentration in den Teilchen. Der sehr steile Anstieg während der Periode I läßt sich durch Teilchenbildung in der wäßrigen Phase erklären. Eine kurze Zeit bleibt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit konstant: Monomeres diffundiert über die Wasserphase in die Monomer-Polymer-Teilchen, und die Monomerkonzentration in diesen bleibt konstant. Da die Latexteilchen das drei- bis vierfache des Polymergewichtes an Monomerem aufnehmen können (Styrol das 1,5- bis 2-fache), sind schon nach etwa 30 % Umsatz die Tröpfchen (reine Monomerphase) verschwunden. Nun erhöht der Geleffekt in den Teilchen die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit beträchtlich; während dieser Periode wird die Hauptmenge des in den Monomer-Polymer-Teilchen enthaltenen Monomeren verbraucht. Zum Schluß behindert die hohe Viscosität in den Teilchen bei höheren Umsätzen die Diffusion des Monomeren; gleichzeitig ist die Polymerisation in der Wasserphase auf einen sehr kleinen Wert abgesunken: steiler Abfall der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit.

Eine Untersuchung des Einflusses wechselnder Initiierungshäufigkeiten (Dosisleistungen) während der Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat auf die Größe der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit liegt noch nicht vor. *Okamura* et al. [37] führten die Emulsionspolymerisation von vornherein mit verschiedenen Dosisleistungen ( $2 \cdot 10^{14}$  bis  $2 \cdot 10^{16}$  eV/g·min) durch und fanden eine Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von  $10^{2.5}$ . Dieser außerordentlich niedrige Wert ist – wenn man keine Wegdiffusion von Radikalen aus den Teilchen annehmen will – schwer verständlich und möglicherweise auf eine teilweise Inhibierung bei der Probenahme zurückzuführen.

### e) Äthylacrylat

Wir haben die durch  $\gamma$ -Strahlen induzierte Emulsionspolymerisation dilatometrisch bei 25 °C und einer Dosisleistung von  $2 \cdot 10^{14}$  eV/g·min untersucht. Das Verhältnis Monomeres:Wasser betrug etwa 1:7, das mittlere Molekulargewicht des Polymeren am Ende der Polymerisation etwa  $1,6 \cdot 10^6$ . Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit. Die Kurve erreicht sehr rasch (6,5 min nach Beginn der Reaktion) ein Maximum und fällt dann, ohne in eine Periode 0. Ordnung einzumünden, langsam nach der 1. Ordnung in bezug auf die Monomerkonzentration ab. Oberhalb etwa 70 % Umsatz verlangsamt sich der Abfall. Der im Vergleich zur Styrolpolymerisation sehr steile Anstieg der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nach dem Beginn der Reak-

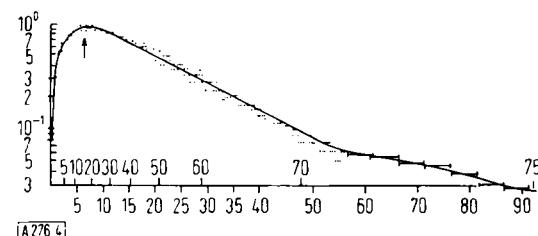


Abb. 4. Emulsionspolymerisation von Äthylacrylat.

↑: Verschwinden der reinen Monomerphase

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  
[mg/g Emulsion·15 sec]

Abszisse oben: Umsatz [%]  
unten: Zeit [min]

tion ist wieder – mindestens zum Teil – auf die beträchtliche Wasserlöslichkeit des Monomeren (1,8% bei 30 °C) zurückzuführen. Das Fehlen einer Periode 0. Ordnung und der lineare Abfall von  $\log v_{Br}$  nach dem Maximum könnten sich durch das Fehlen eines starken Geleffekts erklären lassen. Experimentelles Material (Variation der Initiierungshäufigkeit während der Polymerisation, Löslichkeit des Monomeren in den Latexteilchen) zur Überprüfung dieser Annahme liegt noch nicht vor. Auffallenderweise ergibt sich bei Methylacrylat, das einen starken Geleffekt zeigt, bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen ein ähnlicher Verlauf der ( $\log v_{Br}$ )-Kurve (siehe unten).

#### f) Vinylacetat

*Allen et al.* [38,39] berichteten im Zusammenhang mit Pfpfversuchen über die durch  $\gamma$ -Strahlen induzierte Emulsionspolymerisation von Vinylacetat. Das Verhältnis Monomeres:Wasser betrug meist 1:8, die Emulgatorkonzentration (Na-Dioctylsulfosuccinat) 3,75% bezogen auf Wasser, die Dosisleistung etwa  $6 \cdot 10^{16}$  eV/min·g Emulsion. Unter diesen Bedingungen betrug die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei 20 °C im Bereich mittlerer Umsätze 4%/min; hieraus läßt sich  $G_{Monomer}$  zu  $-94500$  berechnen. Dies steht im Einklang mit den bei der katalytisch induzierten Emulsionspolymerisation von Vinylacetat beobachteten sehr hohen Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten. Das Molekulargewicht der hochverzweigten Polymeren lag in der Größenordnung von  $10^6$ .

Die Reaktion war extrem sauerstoffempfindlich; Monomeres und Emulgatorlösung wurden zuvor sehr gründlich ent gast.

#### g) Übergang zur Fällungspolymerisation: Methylacrylat

Mit zunehmender Wasserlöslichkeit der Monomeren weicht ihr Verhalten bei der Emulsionspolymerisation immer mehr vom „klassischen“ Verhalten des Styrols ab. Methylmethacrylat zeigt noch eine kurze Periode 0. Ordnung, Äthylacrylat nicht mehr. Methylacrylat löst sich bei 30 °C zu 5% in Wasser; es kann daher nicht erwartet werden, daß die Kinetik der Emulsionspolymerisation des Methylacrylates noch der Theorie gehorcht. Wir haben den Verlauf der Funktion  $(\log v_{Br})/t$  in Abhängigkeit von Änderungen des Rezepts, der Initiierungshäufigkeit (Dosisleistung) und der Temperatur untersucht [30].

#### α) Einfluß der Initiierungshäufigkeit

Abb. 5 zeigt die Funktionen  $(\log v_{Br})/t$  für drei gleiche Ansätze, die von Anfang an mit Dosisleistungen von 200, 50 bzw. 22 rad/Std. polymerisiert wurden. Die

[38] P. E. M. Allen, J. M. Downer, G. W. Hastings, H. W. Melville, P. Molyneux u. J. R. Urwin, Nature (London) 177, 910 (1956).

[39] P. E. M. Allen, G. M. Burnett, J. M. Downer u. H. Melville, Makromolekulare Chem. 38, 72 (1960).

Bruttoreaktionsgeschwindigkeit steigt in einigen Minuten auf einen Maximalwert (Periode I). Danach fällt sie (Perioden II und III) zunächst langsam, dann schneller

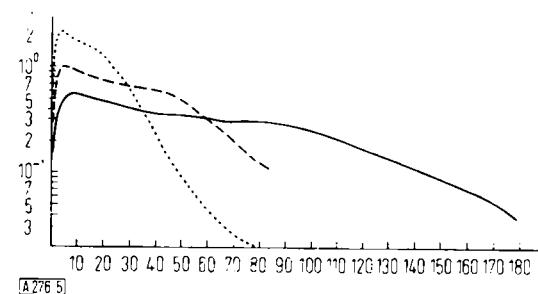


Abb. 5. Einfluß der Initiierungshäufigkeit auf die Emulsionspolymerisation von Methylacrylat.

(1,3 Mol Methylacrylat/kg Emulsion; 45 mMol Na-Laurylsulfat/kg Lösung)

.....  $2 \cdot 10^{14}$  eV/min·g

- - -  $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min·g

—  $0,22 \cdot 10^{14}$  eV/min·g

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  
[mg/g Emulsion · 30 sec]

Abszisse: Zeit [min]

ab; in den Perioden II und III ist der Abfall von  $\log v_{Br}$  in erster Näherung linear. Trägt man  $\log v_{Br, max}$  gegen  $\log I$  auf, so erhält man eine Gerade mit der Steilheit 0,55:

$$v_{Br, max} \sim I^{0,55}$$

Eine Erhöhung der Dosisleistung führte stets zu einer Erhöhung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit etwa proportional zur Quadratwurzel der Dosisleistung.

Dieses Verhalten läßt sich durch das Zusammenwirken zweier Effekte erklären, die beide die Abbruchreaktion verzögern: der Lösungspolymerisation und der behinderten Diffusion der Makroradikale (Geleffekt), die schon im Bereich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit und während der Periode II auftritt.

Den Einfluß der Wasserlöslichkeit von Monomeren auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der katalytisch initiierten Emulsionspolymerisation haben in jüngerer Zeit vornehmlich *Okamura* und *Motoyama* [36,40] studiert; ihre Ergebnisse beim Methylacrylat stimmen mit unseren qualitativ überein. Eine Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von ungefähr der Quadratwurzel der Initiierungshäufigkeit ergibt sich nach der von *Gerrens* [6] (weitere Literatur siehe dort) erweiterten Theorie der Emulsionspolymerisation immer dann, wenn der Geleffekt herrscht. Welchen Anteil die beiden Effekte in den Perioden I und II haben, ist noch ungeklärt.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse einiger Messungen an Dispersionen und Polymeren, die bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation von Methylacrylat entstanden sind. Die ultramikroskopisch ermittelte Teilchenzahl nimmt mit der Dosisleistung zu, bei höheren Dosisleistungen offenbar etwas langsamer. Gleichzeitig nimmt das mittlere Molekulargewicht ab, und zwar wiederum bei höheren Dosisleistungen etwas langsamer. Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Widerspruch zu dem Befund von *Gerrens* [41], daß

[40] S. Okamura u. T. Motoyama, Chem. high Polymers (Tokyo) 12, 102 (1955); Chem. Abstr. 51, 1645 (1957).

Tabelle 6. Einfluß der Initiierungshäufigkeit auf die Emulsionspolymerisation von Methylacrylat bei 25 °C. Emulgator: 1,3 % Na-Dodecylsulfat; Verhältnis Monomeres:Wasser ca. 1:8.

Dosisleistung [eV/g·min]	$v_{Br, max}$ [mg Polymerat/min·g Emulsion]	Polymerisat-Teilchen/ml Emulsion	mittleres Molekulargewicht
$2 \cdot 10^{14}$	4,4	$1,85 \cdot 10^{14}$	$1,38 \cdot 10^6$
$0,5 \cdot 10^{14}$	2,2	$1,55 \cdot 10^{14}$	$1,62 \cdot 10^6$
$0,22 \cdot 10^{14}$	1,2	$1,27 \cdot 10^{14}$	$1,88 \cdot 10^6$

$v_{Br, max}$  = maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit.

Teilchenzahl N und Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  von der Initiatorkonzentration fast unabhängig sind. Seine Ergebnisse lassen sich teilweise dadurch deuten, daß bei den angewendeten, wesentlich höheren Initiierungshäufigkeiten die freie Monomerphase schon nach kurzer Zeit verschwunden ist und eine Initiierung in der Wasserphase nicht mehr in nennenswertem Maße stattfindet. Diese Deutung ist aber unbefriedigend.

### 3) Einfluß der Emulgatorkonzentration und des Flottenverhältnisses

Die Versuche wurden bei 25 °C mit einer Dosisleistung von  $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min·g Emulsion (50 rad/Std.) und einem Flottenverhältnis von etwa 1:7 durchgeführt. Die Konzentration an Na-Laurylsulfat wurde zwischen 7,7 und 119 mMol/kg (0,22 bis 3,44 %) variiert. Abb. 6 zeigt die

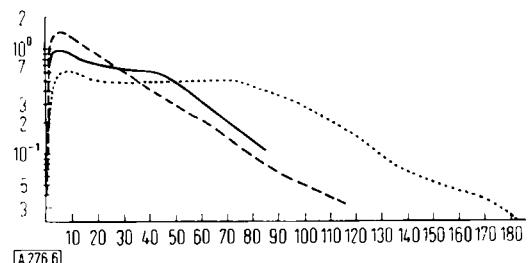


Abb. 6. Einfluß der Konzentration des Emulgators (Na-Laurylsulfat) auf die Emulsionspolymerisation von Methylacrylat.

(1,3 Mol Methylacrylat/kg Emulsion;  $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min·g Emulsion)  
 —— 7,7 mMol/kg Lösung  
 —— 45,8 mMol/kg Lösung  
 ..... 90,2 mMol/kg Lösung  
 Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit [mg/g Emulsion · 30 sec]  
 Abszisse: Zeit [min]

Funktionen  $(\log v_{Br})/t$  für drei Emulsionen. Die gestrichelte Kurve (0,2 % Na-Laurylsulfat) ähnelt sehr stark der bei der Emulsionspolymerisation von Äthylacrylat (normale Emulgatorkonzentration). Nach dem raschen Anstieg auf einen Maximalwert (Periode I) fällt  $\log v_{Br}$  nahezu linear ab. Mit zunehmender Emulgatorkonzentration bilden sich zwei Perioden (II und III) von verschiedenem Gefälle. Periode II wird mit zunehmender Emulgatorkonzentration länger und flacher. Bei den höchsten von uns untersuchten Konzentrationen tritt eine lange Periode gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist stets nach fünf bis sieben Minuten erreicht. Auffallenderweise

[41] H. Gerrens, DECHEMA Arbeitsausschuß, Dez. 1961 und persönliche Mitteilung.

war sie bei der niedrigsten Emulgatorkonzentration am größten. Sie nahm mit steigender Emulgatorkonzentration stetig ab. Nach Okamura und Motoyama [40] existiert eine optimale Emulgatorkonzentration, bei der die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist. Krischan und Margaritowa [42] fanden bei allen von ihnen untersuchten Monomeren eine Emulgatorkonzentration, oberhalb derer die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der Emulgatorkonzentration unabhängig ist. Die Teilchenzahl pro ml Latex nimmt mit steigender Emulgatorkonzentration zu; gleichzeitig nimmt der Teilchendurchmesser ab. Bei den höchsten Emulgatorkonzentrationen waren die Teilchen so klein, daß sie nicht mehr unter dem Ultramikroskop gezählt werden konnten. Das Molekulargewicht der Polymeren nahm mit steigender Emulgatorkonzentration zu. In den frühen Stadien der Emulsionspolymerisation wurden jedoch keine Werte bestimmt.

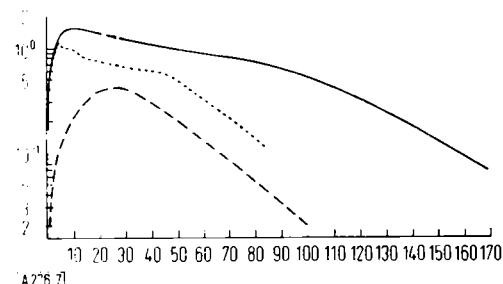


Abb. 7. Einfluß der Monomerkonzentration auf die Emulsionspolymerisation von Methylacrylat ( $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min·g Emulsion; 40 bis 50 mMol Na-Laurylsulfat/kg Lösung).

— 3,0 Mol Methylacrylat/kg Emulsion;  
 ..... 1,3 Mol/kg  
 - - - 0,485 Mol/kg

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit [mg/g Emulsion · 30 sec]  
 Abszisse: Zeit [min]

Abb. 7 zeigt den Einfluß der Monomerkonzentration bei gleichbleibender Emulgatorkonzentration auf die Funktion  $(\log v_{Br})/t$ . Bei niedriger Monomerkonzentration (41,7 g/kg Emulsion) war der größte Teil des Monomeren im Wasser gelöst.  $\log v_{Br}$  zeigt hier einen einfachen Verlauf: Nach dem Erreichen des Maximums fällt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit quasi nach der 1. Ordnung in bezug auf die Monomerkonzentration in den Teilchen ab. Mit steigender Konzentration des Monomeren im Ansatz nimmt die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zu und wird etwas früher erreicht. Abb. 7 zeigt weiterhin, daß bei höheren Monomerkonzentrationen der Abfall der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nach Erreichen des Maximums langsamer ist. Es bilden sich wieder die Perioden II und III von unterschiedlichem Gefälle, die durch einen mehr oder weniger deutlichen Knick getrennt sind.  $\log v_{Br, max}$  gegen  $\log$  Monomerkonzentration aufgetragen (Abb. 8) ergibt bis etwa 1,5 Mol Methylacrylat/kg Emulsion eine Gerade von der Steilheit 0,8:

$$v_{Br, max} \sim [M]^{0.8}$$

Bei höheren Monomerkonzentrationen ändert sich die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nicht mehr.

[42] T. Krischan u. M. Margaritowa, Internat. Symposium über Makromol. Chemie, Moskau 1960. Referat: J. Polymer Sci. 52, 139 (1961).

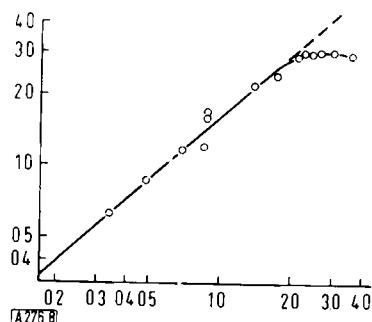


Abb. 8. Einfluß der Monomerkonzentration auf die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ( $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min $\cdot$ g Emulsion; 45 mMol Na-Laurylsulfat/kg Lösung).

Ordinate: maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  
[mg/g Emulsion $\cdot$ min]

Abszisse: Methylacrylat [Mol/kg]

Die Meßergebnisse lassen noch keine sichere Aussage über die Ursachen des sehr komplizierten und teilweise widersprüchlichen Verhaltens des Methylacrylates bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation zu. Im wesentlichen scheinen Geleffekt, Polymerisation in der Wasserphase und prolongierte Teilchenbildung die Kinetik zu bestimmen. Für das Auftreten des Geleffekts schon in frühen Stadien der Emulsionspolymerisation sprechen im wesentlichen drei Befunde:

- Der mit abnehmender Teilchengröße (steigender Emulgatorkonzentration) sinkende Wert der maximalen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Die Chance der Kombination radikalischer Kettenenden ist bei kleinen Teilchen größer als bei großen.
- Der mit größer werdendem Flottenverhältnis (steigender Monomerkonzentration) stark zunehmende Wert der maximalen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Infolge der größer werdenden Latexteilchen wirkt sich der Geleffekt stärker aus.
- Die Erhöhung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit entsprechend etwa  $10^5$ , wenn man in verschiedenen Stadien der Reaktion die Dosisleistung (Initiierungshäufigkeit) erhöht. Diese Erscheinung kann jedoch auch durch den Anteil an Polymerisation in der Wasserphase, also durch die Bildung neuer Teilchen, gedeutet werden.

Die Initiierung der Emulsionspolymerisation in der Wasserphase ergibt sich aus der hohen Löslichkeit des Methylacrylates in Wasser (0,57 Mol/l bei Zimmertemperatur). Zu Beginn der Polymerisation enthält 1 ml Emulsion bei mittleren Flottenverhältnissen etwa  $10^{20}$  Monomermoleküle und etwa  $10^{18}$  Micellen in der Wasserphase. Die beobachtete Erhöhung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Dosisleistung muß also mindestens in frühen Stadien der Polymerisation auf eine Vermehrung der Teilchen durch Polymerisation von gelöstem Monomerem zurückgeführt werden.

Die freie Monomerphase (Tröpfchen) verschwindet schon nach etwa 15% Umsatz (berechnet aus der Löslichkeit von sechs bis sieben Teilen Methylacrylat in einem Teil Polymethylacrylat). Von diesem Zeitpunkt an nimmt die Monomerkonzentration in den polymerisierenden Teilchen ab. Sie ist aber in der Wasserphase in diesen frühen Stadien der Reaktion noch so hoch, daß dort weiterhin Teilchen gebildet werden. Mit steigendem Umsatz gewinnt der Geleffekt an Einfluß. Der

Verlauf von Periode II wird also durch den Rückgang der Monomerkonzentration in den Latexteilchen, durch den Geleffekt sowie durch die fortgesetzte Teilchenbildung bestimmt. Hohe Emulgatorkonzentrationen müssen also eine Verflachung und Verlängerung dieser Periode hervorrufen (Abb. 6). In den kleineren Teilchen herrscht zwar ein geringerer Geleffekt; es steht aber auch bei zunehmenden Umsätzen noch genügend Emulgator für die Teilchenbildung in der Wasserphase zur Verfügung. Dies wurde durch eine Seifentitration bestätigt. Ebenso müssen hohe Monomerkonzentrationen eine Verflachung und Verlängerung der Periode II bewirken, da der Geleffekt mit wachsender Teilchengröße zunimmt. Die Bedeutung des Knicks zwischen den Perioden II und III (bei 30 bis 40% Umsatz) und der Ort der Initiierung während der Periode III sind noch ungeklärt.

Verringert man die Monomerkonzentration bei gleichbleibender Emulgatorkonzentration so weit, daß sich das Monomere praktisch nur noch auf Lösung und Micellphase verteilt, so wird die Polymerisation von Anfang an aus der Lösung und aus den monomergefüllten Micellen gespeist. Die Lösung verarmt also rasch an Monomerem, ebenso verschwinden monomergefüllte Micellen, weil sie ihr Monomeres an wachsende Teilchen abgegeben haben. Beides hat zur Folge, daß die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit niedriger ist als bei höheren Monomerkonzentrationen (gestrichelte Kurve in Abb. 7).

Gleichzeitig sind die Teilchen kleiner, und damit ist der Geleffekt geringer. Endlich bilden sich auch keine neuen Teilchen mehr. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit fällt also nach dem Maximum nahezu nach der 1. Ordnung in bezug auf die Monomerkonzentration in den Teilchen ab.

### $\gamma$ ) Einfluß der Temperatur

Bei 15, 25 und 50°C wurde je eine  $v_{Br}/t$ -Kurve aufgenommen (siehe Tabelle 7). Bei keiner der gemessenen Größen konnte ein starker Einfluß der Temperatur festgestellt werden.

Tabelle 7. Einfluß der Temperatur auf die durch  $\gamma$ -Strahlen induzierte Emulsionspolymerisation von Methylacrylat ( $0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min $\cdot$ g Emulsion; 1,3 Mol Methylacrylat/kg Emulsion; 45 bis 46 mMol Na-Laurylsulfat/kg Lösung).

Temp. [°C]	$v_{Br}$ , max. [mg Po- lymerat/min $\cdot$ g Emulsion]	Neigung der Kurve [*] in Periode		Molekulargewicht des Polymeren
		II	III	
15	2,2	0,45	1,50	$1,62 \cdot 10^6$
25	2,2	0,51	1,54	$1,62 \cdot 10^6$
50	1,9	0,46	1,26	$1,58 \cdot 10^6$

[\*] In willkürlichen Einheiten.

### $\delta$ ) Radikalbildungsgeschwindigkeit und $G_{\text{Polymer}}$

Geht man auch bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation des Methylacrylates von der Annahme aus, daß die polymerisationsauslösenden Radikale im wesentlichen in der Wasserphase, und zwar mit dem hohen  $G$ -Wert von 6,7 [29], entstehen, dann ist

bei einer Dosisleistung von etwa  $2 \cdot 10^{14}$  eV/min·g Emulsion  $\rho \approx 1,2 \cdot 10^{13}$  Radikale/min·g Emulsion. Am Ende der Polymerisation wurden in einem solchen Ansatz  $1,85 \cdot 10^{14}$  Teilchen/ml gezählt. Es muß angenommen werden, daß die Mehrzahl der Teilchen beim Verschwinden der Monomerphase schon vorhanden ist. Das System enthält nach 10 Minuten also etwa  $10^{14}$  Teilchen. In derselben Zeit wurden insgesamt  $1,2 \cdot 10^{14}$  Radikale gebildet. Wenn die Annahmen, die dieser Rechnung zugrundeliegen, zutreffen, dann löst in den Anfangsstadien der Emulsionspolymerisation jedes Radikal die Bildung einer Polymerkette aus. Das mittlere Molekulargewicht betrug am Ende der Reaktion etwa  $1,5 \cdot 10^6$ . Würde man diesen Wert der Berechnung von  $G_{\text{Polymer}}$  während der maximalen Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ( $4,4 \text{ mg}/\text{min} \cdot \text{g}$  Emulsion) zugrundelegen, dann käme man zu der unwahrscheinlichen hohen Zahl von 146 Polymermolekülen/Radikal oder zu einem  $G_{\text{Polymer}}$ -Wert von 875. Eine experimentell bewiesene Erklärung hierfür existiert noch nicht. Zu dieser hohen Radikalausbeute könnten u. a. Übertragungsreaktionen auf das Monomere, direkte Polymerisationsauslösung durch angelegte Moleküle oder auch ein zu hoch angesetztes Molekulargewicht beigetragen haben. Ohne eine Bestimmung der Teilchenzahl und des Molekulargewichts der Polymeren in verschiedenen Stadien der Reaktion kann die Frage der strahlenchemischen Ausbeute nicht geklärt werden.

#### **h) Ppropfung von Emulsionspolymerisaten**

Latices mit überlebenden Radikalen lassen sich durch Zugabe von Monomeren ppropfen. Die Radikale können dabei noch von der Emulsionspolymerisation übriggeblieben und in den Teilchen eingeschlossen sein oder nachträglich durch ionisierende Strahlung in den Polymerteilchen erzeugt werden. Wird die Bestrahlung schon in Gegenwart des Monomeren durchgeführt [43], dann entstehen meist größere Mengen an Homopolymeren. Findet man bei nachträglich zugegebenem Monomerem  $M$  im Reaktionsprodukt homopolymeres  $M_n$ , dann hat Übertragung auf das Monomere stattgefunden.

Allen et al. [38] polymerisierten Vinylacetat in wässriger Emulsion (Na-Dioctylsulfosuccinat als Emulgator) bei  $20^\circ\text{C}$  mit  $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlung bis zu einem Umsatz von 70%. Der Latex wurde nach etwa einer halben Stunde mit einer Methylmethacrylat-Emulsion gemischt und bei  $40^\circ\text{C}$  der weiteren Reaktion überlassen. Beide Prozesse wurden dilatometrisch verfolgt. Es wurde etwa 1% Methylmethacrylat umgesetzt. Die Polymeren wurden turbidimetrisch titriert; dabei ergab sich, daß das Gemisch neben Ppropf- oder Block-Copolymeren beträchtliche Mengen Polymethylmethacrylat enthielt. Nach dieser Methode [44] entsteht erheblich mehr (50 bis 100 mg/g Vinylacetat) Copolymeres, als sich aus einer angenommenen mittleren Radikalkonzentration

[43] Brit. Pat. 883473 (29. Nov. 1961), Société Anonyme Nobel-Bozel.

[44] P. E. M. Allen, G. M. Burnett, J. M. Downer, R. Hardy u. H. W. Melville, Nature (London) 182, 245 (1958).

von 0,5/Teilchen in der Polyvinylacetat-Dispersion errechnen läßt. Außerdem wurde sehr viel Polymethylmethacrylat gefunden. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß in dem (außerhalb des Strahlungsfeldes) polymerisierenden System zahlreiche Übertragungsreaktionen auf das Monomere, auf das Polyvinylacetat (Ppropf-Copolymeres) und auch auf das Polymethylmethacrylat (Verzweigungen) stattfinden [39].

Die Polymerengemische wurden durch ein Säulen-Elutionsverfahren getrennt. Das Gemisch (1 g) wurde auf 100 ml Glasperlen von 0,1 mm Durchmesser gegeben und mit Mischungen aus Aceton und Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  eluiert. Dabei wurde die Konzentration an Aceton nach und nach erhöht.

Die Polyvinylacetat-Latices enthielten ursprünglich ca.  $5 \cdot 10^{15}$  Teilchen/l [\*]; unter der – für diesen Fall unbewiesenen – Annahme, daß  $n = 0,5$  Radikale/Teilchen ist, läßt sich die Radikalkonzentration zu  $2,5 \cdot 10^{15}/\text{Latex}$  ermitteln. Hieraus lassen sich die kinetischen Kettenlängen für die Polymerisation mit Methylmethacrylat zu  $2 \cdot 10^8$  (1 ml Methylmethacrylat/11,25 ml 12,5-proz. Dispersion) und zu  $3 \cdot 10^9$  (16 ml Methylmethacrylat/11,25 ml 12,5-proz. Dispersion), jeweils bei  $25^\circ\text{C}$ , berechnen. Hieraus ergibt sich, daß die kinetische Kettenlänge bei den Versuchsbedingungen nur durch die Menge des zugegebenen Methylmethacrylates bestimmt wurde und daß praktisch kein gegenseitiger Abbruch wachsender Ketten (in benachbarten Teilchen) stattfand. Die Ausbeute an Polymethylmethacrylat betrug bei  $25^\circ\text{C}$ , unabhängig von der zugegebenen Menge an Methylmethacrylat, 15% des gesamten Polymeren, stieg jedoch mit zunehmender Temperatur. Die Ausbeute an Ppropf-Copolymerem stieg mit der Methylmethacrylat-Zugabe. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß nur ein ganz kleiner Teil des isolierten Copolymeren aus primär gebildetem Block-Copolymerem bestand. Die wachsenden Ketten des Block-Copolymeren werden also schon bald durch Übertragungsreaktionen auf das Monomere oder auf das Polyvinylacetat abgebrochen. Die Ausbeute an Ppropf-Copolymerem wird durch die Konkurrenz des Polyvinylacetates, des Methylmethacrylates und danach des Polymethylmethacrylates um die radikalischen Kettenenden bestimmt.

Taucht man eine vorbestrahlte Polymethylmethacrylat-Folie in eine Styrolemulsion, dann läßt sich hinterher in der Folie nur wenig Copolymeres nachweisen [38]. In der Emulsion hingegen findet eine lebhafte Polymerisation statt. Das Temperaturinkrement der Reaktion ist 7,2 kcal/Mol; das entspricht der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion bei der Emulsionspolymerisation von Styrol. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren war sehr hoch:  $4 \cdot 10^6$  bis  $12 \cdot 10^6$ . Diese sehr interessanten Beobachtungen müssen so gedeutet werden, daß die Block-Copolymerisation im Polymethylmethacrylat-Film rasch durch Übertragung auf das Monomere abgebrochen wird. Die zunächst noch kleinen (oligomeren) Radikale entkommen in die Emulsion und wachsen dort ungestört zu Monomer-Polymer-Teilchen heran. Da die gemessenen Molekulargewichte weit jenseits des Zahlenmittels liegen, das als obere Grenze durch die Übertragungskonstante gegeben ist,

[\*] Dieser Wert erscheint angesichts der verhältnismäßig hohen Emulgatorkonzentration sehr niedrig.

muß ein Wechsel von Übertragungsreaktionen auf das Monomere und wieder auf das Polymere in einem Teilchen angenommen werden (starke Verzweigung des Polymeren). Versucht man die Ppropfung eines mit  $\gamma$ -Strahlen polymerisierten Polyvinylacetat-Latex mit Styrol [39], dann bildet sich wiederum vorwiegend Polystyrol.

Schneider et al. [45] erzeugten die Radikale durch Bestrahlung einer katalytisch polymerisierten Polymethylmethacrylat-Dispersion und untersuchten den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der Ppropfreaktion mit Acrylnitril. Während offenbar bei den Versuchen von Allen et al. Übertragungsreaktionen auf das Monomere eine große Rolle spielten, konnten Schneider et al. am System Polymethylmethacrylat / Acrylnitril zeigen, daß kein Polyacrylnitril entsteht, also praktisch keine Übertragung auf das Acrylnitril stattfindet. (Zur Methode der Ppropfung vorbestrahlter Dispersionen siehe auch [46]).

#### 4. Bestimmung von Reaktionskonstanten bei der mit $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation

Eine sehr interessante Möglichkeit bei strahlenchemisch ausgelösten Polymerisationen ist die nahezu beliebige Variation der Initiierungshäufigkeit während der Reaktion.

Bei homogenen Systemen wird zur Bestimmung von Reaktionskonstanten die bekannte „Methode des rotierenden Sektors“ angewendet. Dabei wird die initiierende UV-Strahlung durch einen rotierenden Sektor unterbrochen, so daß im Monomeren die Polymerisation in Pulsen ausgelöst wird und wieder abklingen kann, bis der nächste Lichtblitz eine erneute Polymerisation auslöst. Durch diese Messungen im nichtstationären Zustand lassen sich u. a. Kettenlängen und Lebensdauern von Radikalen bestimmen.

Diese elegante Methode läßt sich bei der Emulsionspolymerisation unter normalen Bedingungen nicht anwenden, da UV-Licht eine Emulsion nicht homogen ausleuchten kann. Dies gelingt aber mit ionisierender Strahlung, speziell Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlung. Ein nichtstationärer Zustand läßt sich hier durch Änderung der Dosisleistung der Strahlung, im Grenzfalle durch Ein- oder Ausfahren der Quelle, erreichen. Nun lassen sich aber die für die Kinetik des nichtstationären Zustandes in homogener Phase entwickelten Gleichungen (siehe Bamford et al. [47], S. 20ff.) nicht ohne weiteres auf einen nichtstationären Zustand bei der Emulsionspolymerisation übertragen. Sie beruhen nämlich auf der Annahme des Kettenabbruches durch Radikal-Kombination; außerdem werden Abbruch durch Initiatorradikale oder Übertragungen gewöhnlich nicht berück-

sichtigt. Besonders wesentlich ist aber, daß ein einzelnes großes Reaktionsvolumen betrachtet wird, während bei der Emulsionspolymerisation das System in sehr viele kleine Reaktionsvolumina aufgeteilt ist, zwischen denen nach unseren bisherigen Auffassungen keine Wechselwirkung (z. B. Radikaldiffusion) besteht (siehe dagegen Krischan und Margaritova [42]). In einem solchen kleinen Reaktionsvolumen können niemals so viele Radikale nebeneinander bestehen wie in dem großen Volumen eines homogenen Systems; beim Aufhören der Initiierung ist also der Grenzzustand „ein Radikal oder kein Radikal“ bald erreicht. Einen Sonderfall dürften in diesem Zusammenhang Systeme bilden, die zu einem starken Geleffekt neigen und deren Latexteilchen verhältnismäßig groß sind. Hier kann die mittlere Radikalkonzentration pro Teilchen wesentlich über den theoretischen Wert von 0,5 (bei sehr schnellem Kettenabbruch) steigen.

Beim Styrol dürfte eine Verringerung der Initiatorkonzentration oder der Dosisleistung während der Periode 0. Ordnung oder allgemein nach Abschluß der Teilchenbildung keine Verringerung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit verursachen. Vielmehr müßte die Reaktion unverändert zu Ende laufen, vorausgesetzt daß kein Geleffekt und keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestehen. Die mittlere Radikalkonzentration bleibt 0,5/Teilchen.

Bei Systemen, in denen die mittlere Radikalkonzentration  $>0,5/\text{Teilchen}$  ist, würde sie beim Aufhören der Initiierung durch den gegenseitigen Abbruch der wachsenden Ketten in den Teilchen wieder auf den Mittelwert 0,5/Teilchen sinken, was einen entsprechenden Rückgang der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zur Folge hätte. Aber auch hier dürfte sie nicht auf Null absinken wie in einem homogenen System, bei dem die Initiierung unterbrochen wird (und in dem am Ende im ganzen Reaktionsvolumen im Grenzfalle „ein oder kein Radikal“ übrigbleibt).

Die wenigen bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation sind überraschend und widersprüchlich. Aus den Versuchen von Allen et al. [38, 39, 44] scheint hervorzugehen, daß die Emulsionspolymerisation auch nach dem Aufhören der Initiierung bis zum Verbrauch des Monomeren weiterläuft, also kein gegenseitiger Abbruch zwischen den Latexteilchen stattfindet. Aus den Kurven von Meschirowa et al. läßt sich entnehmen, daß beim Abschalten der Strahlenquelle bei mittleren Umsätzen die Reaktionsgeschwindigkeit erst nach einer Verzögerung abfällt. Insgesamt kann nach diesen Verfassern die Nachpolymerisation bis zu einer Stunde dauern. Es wurden 15 bis 20 % des Monomeren umgesetzt.

Wir [30] fanden sowohl beim Styrol als auch beim Methylacrylat einen starken Abfall der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, wenn bei mittleren Umsätzen die  $^{60}\text{Co}$ -Quelle versenkt wurde (Restintensität 0,15 rad/Std.). Aus Abb. 9 geht hervor, daß während der Periode II beim Methylacrylat die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in etwa 15 Minuten auf weniger als  $1/10$  des ursprünglichen Wertes abfällt, wenn die Initiierungshäufigkeit auf rund

[45] Christel Schneider, J. Herz u. D. Hummel, Makromolekulare Chem. 51, 182 (1962).

[46] Franz. Pat. 1 193 689 (15. 11. 1957), Monsanto Chemicals Ltd.

[47] C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins u. P. F. Onyon: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms. Butterworths Sci. Publ., London 1958.

$\frac{1}{1000}$  gesenkt wird. Fährt man die Quelle wieder aus, so steigt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wieder auf den Wert, den man bei gleichem Umsatz und bei kontinuierlicher Bestrahlung erreicht hätte.

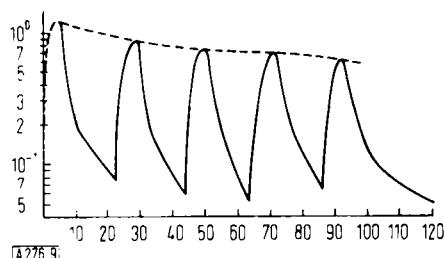


Abb. 9. Emulsionspolymerisation von Methylacrylat bei intermittierender Bestrahlung

( $I_1 = 0,5 \cdot 10^{14}$  eV/min·g Emulsion;  $I_2 = 1,5 \cdot 10^{11}$  eV/min·g Emulsion; 1,35 Mol Methylacrylat/kg Emulsion; 45 mMol Na-Laurylsulfat/kg Lösung).

Ordinate: Logarithmus der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  
[mg/g Emulsion · 30 sec]  
Abszisse: Zeit [min]

Wie schon diskutiert, kann beim Methylacrylat ein starker und schon früh einsetzender Trommsdorff-Effekt angenommen werden, der eine beträchtliche Erhöhung der mittleren Radikalkonzentration pro Teilchen zur Folge hat. Das Unterbrechen der Initiierung hat also einen nichtstationären Zustand ähnlich dem bei der homogenen Polymerisation zur Folge. Dasselbe

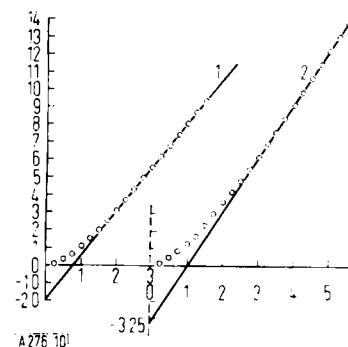


Abb. 10. Anlaufeffekt bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation.

Kurve 1: Styrol  
Kurve 2: Methylacrylat

Ordinate: Änderung der Monomerkonzentration [mg/g Emulsion]  
Abszisse: Zeit [min]

gilt für das Wiederanspringen der Polymerisation während der Periode II. Wir nehmen an, daß die für den nichtstationären Zustand bei der homogenen Polymerisation abgeleiteten Formeln auch hier angewendet werden können. Der Anlauf-Effekt (pre-effekt) wurde von

uns nach dem Extrapolationsverfahren [48] bestimmt (Abb. 10).

Aus den Gleichungen für den nichtstationären Zustand [47] ließ sich  $k_p/k_t$  beim Methylmethacrylat zu 0,084 berechnen (Mittelwert aus 15 Messungen). Die aus Anlauf- und Abklingeffekt ermittelten Werte stimmen gut überein (Tabelle 8).

Tabelle 8. Quotient  $k_p/k_t$  der Reaktionskonstanten bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Emulsionspolymerisation von Styrol und Methylacrylat bei 25 °C (siehe auch Tabelle 3).

Berechnet aus	Styrol	Methylacrylat
Anlaufeffekt	0,089	0,085
Abklingeffekt	0,089	0,084

Ganz unerwartet und bis jetzt noch nicht hinreichend geklärt ist die Beobachtung, daß die Senkung der Initiierungshäufigkeit auf rund  $\frac{1}{1000}$  ihres Wertes auch beim Styrol ein starkes Absinken der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat und daß sich aus Anlauf- (Abb. 10) und Abklingeffekt ähnliche Werte für  $k_p/k_t$  ergeben (Tabelle 8; 8 Messungen). Dieser Befund ist, sofern er nicht durch irgendwelche eindiffundierten Inhibitoren verursacht wurde, mit den bisherigen Vorstellungen über die Emulsionspolymerisation des Styrols unvereinbar. Es muß entweder angenommen werden, daß die Radikale die Monomer-Polymer-Teilchen ebenso leicht verlassen wie betreten, oder daß ein Kettenabbruch durch Vereinigung wachsender Teilchen (unter Verringerung der Teilchenzahl!) stattfindet, wie ihn Medwedew et al. [49] sowie Krischan und Margaritova [42] postulieren; beide Annahmen stehen mit den meisten experimentellen Befunden im Widerspruch. Es müßte überprüft werden, wie das Aufhören der Initiierung in verschiedenen Stadien der Emulsionspolymerisation wenig wasserlöslicher Monomeren auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, die Teilchenzahl und das mittlere Molekulargewicht einwirkt.

Den Herren Dr. Gerrens, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, und Dipl.-Chem. Ley, Institut für physikalische Chemie der Universität Köln, bin ich für interessante Diskussionen und Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, dem Verband der Chemischen Industrie, der Firma Röhm u. Haas, Darmstadt, und der Research Corporation, New York, für tatkräftige Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 30. Mai 1962 [A 276]

[48] G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc. 46, 772 (1950).

[49] S. S. Medwedew, P. M. Chomikowskij, A. P. Scheinker, E. V. Sabolotskaja u. G. D. Bereschnoj, Samml. Probl. physik. Chem. (russ.) 1, 1 (1958).