

Emulsionspolymerisation und Polymerisation ohne Starterzusatz

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach, H. Edelhauser und R. Hochrainer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Dezember 1965)

Es ist bekannt, daß bei der Polymerisation von Styrol in Emulsion höhermolekulare Polymerisate entstehen als bei der Polymerisation in Substanz ohne Starterzusatz¹. Diese Tatsache steht in Widerspruch zu der Annahme, daß bei der starterfreien Polymerisation in Substanz der mittlere Polymerisationsgrad durch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren bestimmt ist; in diesem Fall sollte der bei der Polymerisation in Substanz ohne Starter erhaltene mittlere Polymerisationsgrad eine nicht überschreitbare Schranke vorstellen, da Übertragungs- und Wachstumsreaktion dann Reaktionen zwischen den gleichen Spezies sind.

Kürzlich wurde gefunden, daß bei der Polymerisation von o-Chlorstyrol in Substanz mit niedriger Starterkonzentration im Gegensatz zu den Befunden beim Styrol höhermolekulare Produkte entstehen als ohne Starterzusatz, daß also hier schon bei der Polymerisation in Substanz ähnliche Effekte auftreten². Es schien daher lohnend, am o-Chlorstyrol entsprechende Versuche über die Emulsionspolymerisation auszuführen; über die Ergebnisse wird hier kurz berichtet (Tab. 1).

Unter den gewählten Bedingungen werden mit einer Umsetzungsgeschwindigkeit von 30% pro Stunde Polymere mit einer Viskositätszahl ~ 600 gebildet, und dieser Wert wird auch bei Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von $K_2S_2O_8$ nicht unterschritten. Eine Viskositätszahl 600 entspricht etwa einem mittleren Polymerisationsgrad von 35 000³, und damit ist ein Höchstwert für die Monomerüber-

¹ H. Edelhauser und J. W. Breitenbach, *J. Polymer Sci.* **35**, 423 (1959).

² J. W. Breitenbach und O. F. Olaj, *Makromolek. Chem.*, im Druck.

³ Nach unveröffentlichten Ergebnissen von O. F. Olaj.

Tabelle 1. Emulsionspolymerisation von o-Chlorstyrol bei 50° C
 Emulgator: 0,16*m*-Kaliumpalmitat; Gewichtsverhältnis Wasserphase —
 o-Chlorstyrolphase 3:1

Dauer, min.	ohne Starterzusatz		[η] (Toluol, ml · g ⁻¹)	mit 1,9 · 10 ⁻⁴ <i>m</i> -K ₂ S ₂ O ₈		[η] (Toluol, ml · g ⁻¹)
	Umsatz, %			Dauer, min.	Umsatz, %	
30	14,9		597	4	7,9	515
90	46,5		541	8	12,6	545
150	74,2		603	18	29,4	648
210	84		607	33	56,2	735
720	100		610	63	82,4	820
—	—		—	120	100	780

tragungskonstante von $2,8 \cdot 10^{-5}$ gegeben. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem aus den Versuchen in Substanz bei höheren Starterkonzentrationen extrapolierten Wert (ca. $2,5 \cdot 10^{-5}$ bei 30° C) überein und ist um rund eine Größenordnung kleiner als der dem mittleren Polymerisationsgrad bei der Polymerisation in Substanz ohne Starterzusatz entsprechende Wert.

Wie schon eingangs erwähnt, tritt bei der Emulsionspolymerisation des Styrols ein prinzipiell gleichartiger Effekt auf; dort werden in Emulsion mit wasserlöslichen Startern sogar noch deutlich höhere Polymerisationsgrade erhalten als ohne Starterzusatz⁴, in beiden Fällen aber jedenfalls bedeutend längere Ketten als bei der Polymerisation in Substanz.

Durch unsere Ergebnisse wird die Sonderstellung der Polymerisation in Substanz ohne Starterzusatz an einem weiteren Beispiel belegt.

⁴ J. W. Breitenbach und H. Edelhauser, Makromolek. Chem. **44—46**, 196 (1961).