

Untersuchungen zur Radikalbildungsgeschwindigkeit in Emulsionssystemen und ihre Bedeutung für die Polymerisationskinetik

Von

J. W. Breitenbach und **K. Kuchner**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Die durch α, α' -Azobis-(isobutyramidiniumchlorid) und α, α' -Azobis-(α -methylbutyronitril- γ -Na-sulfonat) angeregte Emulsionspolymerisation von Styrol wird untersucht. Radikalbildungsgeschwindigkeit, Polymerisationsgeschwindigkeit und Viskositätszahl der Polymeren werden gemessen. Die untersuchten kationen- und anionenaktiven Systeme zeichnen sich durch eine von den verschiedenen Zusätzen praktisch unabhängige Radikalbildungsgeschwindigkeit aus. Die Polymerisation verläuft, außer bei sehr hohen Emulgatorkonzentrationen, ohne anfängliche Geschwindigkeitszunahme, d. h. der stationäre Verlauf stellt sich schon nach sehr kurzen Zeiten ein. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von Starter- und Emulgatorkonzentration entspricht quantitativ der Theorie von *Smith* und *Ewart*. Etwa 60% der gebildeten Radikale beteiligen sich an der Polymerisationsreaktion, was durch Versuche mit Verzögererzusatz bestätigt wird. Ein Vergleich mit der durch Kaliumpersulfat gestarteten Emulsionspolymerisation wird durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Styrol bei bekannter Radikalbildungsgeschwindigkeit in der wäßrigen Phase untersucht. Bei den öllöslichen Startern zeichnen sich die Verbindungen vom Typus des Azoisobutyronitrils durch eine vom Reaktionsmilieu nur sehr wenig abhängige Zerfallsgeschwindigkeit aus, und deshalb wurden hier auch wasserlösliche Verbindungen von diesem Typ an Stelle des sonst verwendeten Persulfats herangezogen.

Substanzen

Styrol wurde als 99,5proz. Produkt (*Schuchardt*, München, stabilisiert mit *t*-Butylbrenzcatechin) bezogen und im Wasserstrahlvak. im Stickstoff-

strom fraktioniert destilliert. Dieses bei 0° C aufbewahrte nicht stabilisierte Styrol wurde unmittelbar vor Verwendung einer zweiten fraktionierten Destillation unterworfen.

Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) wurde von der Fluka AG, Buchs SG, bezogen. Die Mikroanalyse ergab mit 4,27, 4,32% N einen Gehalt von 98% CTMA-Cl.

Na-Laurylsulfat (NaLS) 99proz. von der Alcolac Chemical Corp., Baltimore, Md.

Dodecylbenzolsulfonat (DBS) war kein kommerzielles Produkt, sondern eine von den Chem. Werken Hüls, Marl, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte Probe mit 99,9% waschaktiver Substanz, die vor der Sulfonierung zu etwa gleichen Teilen aus 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Phenyldodekan und zu nur 1% aus 1-Phenyldodekan bestanden hatte.

Palmitinsäure (purum, Riedel-de Haën) wurde 3mal aus Äthanol umkristallisiert. Eine Emulsionspolymerisation (K₂S₂O₈ als Starter) ergab keine Polymerisation vor Starterzusatz mehr und die Polymerisationsgeschwindigkeit stimmte mit Literaturangaben^{1, 2} überein. NaOH oder KOH (p. a., Merck) wurde zur Erzeugung des Emulgators in situ verwendet.

α,α'-Azobis(isobutyramidiniumchlorid) (AIBA-Cl) wurde nach *Upson*³ aus Azoisobutyronitril (AIBN) dargestellt. Schmp. 173—176° (Zers.) und Mikroanalyse (30,86% N), sowie azotometrisch bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit stimmten mit den entsprechenden Daten einer Vergleichsprobe* gut überein.

α,α'-Azobis(methylbutyronitril-γ-Na-Sulfonat) (AMBN-S) wurde in dankenswerter Weise von der Societé des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Lyon, zur Verfügung gestellt**. Die Mikroanalyse ergab 12,92; 12,93% N, entsprechend einem Gehalt von 91,5% an aktiver Substanz.

Durochinon (purum, Fluka) wurde bei etwa 1 Torr sublimiert. Die Geschwindigkeit der spontanen thermischen Polymerisation des Styrols in Gegenwart dieses Verzögerers stimmte mit Literaturangaben⁴ überein.

Stickstoff wurde in einer Säule mit *BTS*-Katalysator⁵ (BASF), gereinigt und zur Spülung der Polymerisationsapparatur und zu Destillationszwecken verwendet.

Wasser wurde einmal destilliert.

Experimenteller Teil

Starterzerfall

Der Starterzerfall wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffvolumens bestimmt, um seine Geschwindigkeit in rein wäßriger Lösung, in emulgatorhaltigen Systemen und in polymerisierenden Emulsionen messen

* Wir danken E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., für die Vergleichsprobe.

** Darstellung s. *J. A. Phelisse* und *C. A. Quiby*: DB-Patent 1111 395.

¹ *J. W. Breitenbach* und *H. Edelhauser*, Makromol. Chem. **44—46**, 196 (1961).

² *O. Weizmann*, Dissertation Univ. Wien (1962).

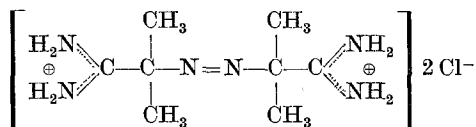
³ *R. W. Upson*, U.S.-Pat. 2 599 299; Chem. Abstr. **47**, 4359f (1953).

⁴ *J. W. Breitenbach* und *H. L. Breitenbach*, Z. physik. Chem. A **190**, 361 (1942).

⁵ *M. Schütze*, Angew. Chem. **70**, 697 (1958).

zu können. Die Zerfallsgeschwindigkeit wurde bei 50, 60, 70 und 80° C bei je einer Konzentration gemessen. Bei 60° wurde außerdem die Konzentration zwischen $0,8 \cdot 10^{-4} m$ und $7 \cdot 10^{-4} m$ variiert. In allen Fällen wurde ein Verlauf nach 1. Ordnung festgestellt.

a) AIBA-Cl



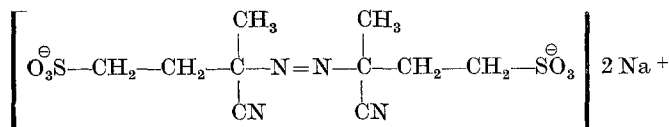
Mit dieser Substanz wurden Messungen in H₂O, in 0,5 m KCl-Lösung, in 0,07 m-NaLS, in 0,07 m CTMA-Cl und in 0,07 m-DBS gemacht, außerdem in Styrol- und Äthylbenzolemulsionen, die mit NaLS oder CTMA-Cl emulgiert waren. In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten angegeben.

Tabelle 1. Zerfallskonstanten von AIBA-Cl (sec⁻¹)*

°C	H ₂ O	CTMA-Cl (0,07m)	KCl (0,5m)	NaLS (0,07m)	DBS (0,07m)
50	$0,94 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$		$2,95 \cdot 10^{-6}$	
60	$4,02 \cdot 10^{-5}$			$1,56 \cdot 10^{-5}$	
70	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$	$0,61 \cdot 10^{-4}$
80	$5,39 \cdot 10^{-4}$			$3,89 \cdot 10^{-4}$	

Abweichende Ergebnisse wurden in NaLS- und DBS-Lösungen, also Systemen mit großen organischen Anionen, erhalten. Bei Zimmertemp. bildeten sich Fällungen, die im Falle DBS auch bei den Versuchstemperaturen bestehen blieben, im Falle NaLS hingegen wieder klare Lösungen ergaben. Dies deutet darauf hin, daß der kation-aktive Starter nicht mit Anionenseifen verwendet werden kann, ohne die Versuchsergebnisse auch bei Polymerisationen stark zu verfälschen. Sinngemäß Ähnliches wurde auch für Persulfat in Kationenseifenlösungen festgestellt.

b) AMBN-S



* Die Geschwindigkeitskonstante für 70° C wurde in einer während der Durchführung dieser Arbeiten erschienenen Publikation von Hammond und Neuman jr.⁶ mit $1,52 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ in H₂O in Übereinstimmung mit unseren Messungen angegeben. Dougherty⁷ erhielt auf spektrophotometrischem Wege ähnliche Werte.

⁶ G. S. Hammond und R. C. Neuman jr., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1501 (1963).

⁷ T. J. Dougherty, *ibid.* **77**, 2042 (1955).

Mit dieser Substanz wurden Messungen in H_2O und in 0,07 *m*-NaLS-Lösungen mit und ohne einemulgiertes Styrol durchgeführt, was beides keinen merklichen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit hatte. Tab. 2 gibt die Geschwindigkeitskonstanten wieder.

Tabelle 2. Zerfallskonstanten von *AMB*N-S (sec^{-1})

°C	H_2O	NaLS (0,07 <i>m</i>)
50	$3,35 \cdot 10^{-6}$	
60	$1,26 \cdot 10^{-5}$	
70	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$4,86 \cdot 10^{-5}$
80	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$

Der anion-aktive Starter konnte nur mit Anionenseifen verwendet werden.

Grenzflächenaktivität der Starter

Die beiden hier behandelten Starter besitzen entsprechend ihrem chemischen Aufbau aus einem großen organischen Rest und geladenen Gruppen eine gewisse Grenzflächenaktivität. Zu ihrer Bestimmung wurden Grenzflächenspannungsmessungen mit Hilfe eines Platinring-Abreißensometers nach *du Noüy* (Central Scientific Co., Chicago) durchgeführt. Bei Zimmertemp. (23° C) ergaben sich die Meßwerte der Tab. 3.

Tabelle 3. Grenzflächenspannungen gegen Styrol

c_I^* Mol/ H_2O	Wäßrige Lösungen von		
	<i>ATBA</i> -Cl	<i>AMB</i> N-S	$K_2S_2O_8$
0,1	34,4	33,6	36,3
0,05	35,3	34,6	
0,01	35,8	35,8	
0,005	35,8	35,9	
0,00025	36,0	36,0	
0	36,1	36,1	36,1

Die Grenzflächenaktivität ist bedeutend geringer als die der in den Emulsionssystemen verwendeten Emulgatoren. Nach der *Gibbs*schen Gleichung entspricht das auch dem Verhältnis der Grenzflächenkonzentrationen. Es ist daher verständlich, daß der Starterzerfall in den Emulsionen praktisch mit demjenigen in den homogenen Systemen identisch ist. Auch die völlige Analogie der hier erhaltenen polymerisationskinetischen Ergebnisse zu den früher mit dem sicher nicht grenzflächenaktiven Starter Kaliumpersulfat erhaltenen deutet in der gleichen Richtung.

Emulsionspolymerisationen

Die Polymerisationsversuche wurden in einer verbesserten Apparatur des Typs ausgeführt, wie er schon früher¹ beschrieben wurde. Die Probenentnahme geschah nicht mehr mit einer Injektionsspritze, sondern durch

* Starterkonzentrationen werden mit c_I (Starter) = (Initiator) bezeichnet.

einen am Boden des Reaktionsgefäßes angebrachten Hahn. Das Polymerisationsgefäß ist thermostatierbar, mit Manometer und Gasspülhahn ausgestattet, und von zwei Seiten können mit Stickstoffüberdruck Flüssigkeiten (Monomeres, Emulgatorlösung, Starterlösung etc.) eingebracht werden, die durch besondere Formgebung der Nebengefäße (kippbare Waschflaschen) vorher mit N_2 gespült und gesättigt werden können. Eine magnet. Rührvorrichtung sorgt für gute Emulgierung des Monomeren. Die wäßrige Starterlösung kann noch im Spülgefäß auf die Versuchstemp. gebracht werden und innerhalb von 5—10 sec. in das Reaktionsgefäß mit der fertigen Emulsion hineingedrückt werden. Damit ist der zeitliche Nullpunkt sehr gut definiert,

Tabelle 4. Emulsionspolymerisationen von Styrol, gestartet mit AIBA-Cl (I) und emulgiert mit CTMA-Cl (E)

Versuch Nr.	c_I , Mol/l H_2O $\times 10^3$	c_E , Mol/l H_2O $\times 10^2$	Polym.-Geschw., umges. Bruchteil/sec $\times 10^4$	$[\eta]$ nach 25% Umsatz ml/g	\bar{P}_n	ρ Mol/sec. l H_2O $\times 10^9$	f
1	1,62	4	2,45	1380	49000	30,75	1,08
2	0,81	4	1,92	1500	55000	15,38	1,45
3	0,4	4	1,42	1580	58900	7,69	2,07
4	0,2	4	0,98	1630	61600	3,85	2,75
5	0,1	4	0,68	1500	55000	1,93	4,8
6	0,05	4	0,50	1800	70000	0,97	4,9
7	0,025	4	0,26	—	—	—	—
8	0,4	2	0,77	1000	31600	7,69	2,25
9	0,4	4	1,42	1580	58900	7,69	2,07
10	0,4	8	2,05	1430	51400	7,69	3,5
11	0,4	16	3,30	1280	43600	7,69	5,0

und nach 30—60 sec. ist es bereits möglich, aus dem Entnahmehahn mit Stickstoffüberdruck eine Probe zu nehmen, um eine Umsatzbestimmung zu machen. Dies geschah so, daß die Probe direkt in Kälbehen mit Methanol gedrückt wurde, die vor und nach der Probeentnahme gewogen wurden. Das so gefällte Polystyrol wurde gesammelt, mit Methanol und Wasser gewaschen, bei 40° im Vak. getrocknet und gewogen. Die Polymerisate wurden aus Benzol umgefällt und ihre Viskositätszahl in Toluol bei 25° C gemessen.

Emulsionspolymerisationen wurden durchwegs bei 50° C mit einem Flottenverhältnis Styrol:Wasser = 1:3 ausgeführt. Pro Ansatz wurden 25,2 g Styrol und 75,6 g H_2O eingesetzt.

a) AIBA-Cl als Starter

Als Emulgator wurde CTMA-Cl verwendet, da diese Kationseife, wie schon erwähnt, keine Fällungsreaktionen mit dem Starter eingeht. In Tab. 4 sind die Versuchsergebnisse angeführt. Die Symbole bedeuten: c_I Starterkonzentration; c_E Emulgatorkonzentration; $[\eta]$ Grenzviskositätszahl; \bar{P}_n mittlerer Polymerisationsgrad (Zahlenmittel); ρ Radikalbildungsgeschwindigkeit; f Radikalausbeute.

Abb. 1 und 2 geben die Umsatz—Zeitkurven der einzelnen Versuche wieder. Es ist klar ersichtlich, daß unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen keine Induktionsperiode auftritt und der lineare Verlauf eine gut definierte Geschwindigkeitsangabe ermöglicht.

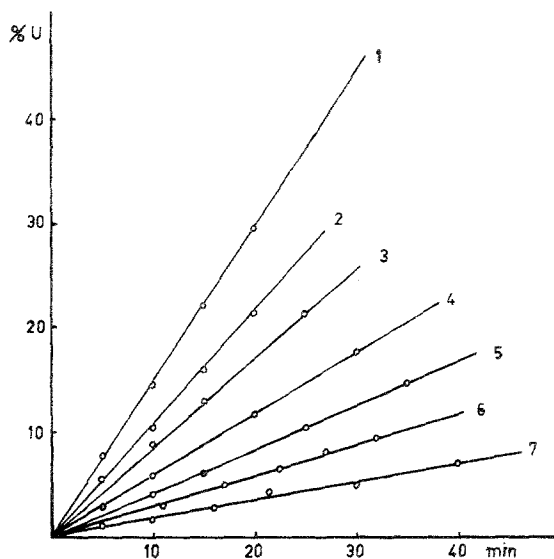


Abb. 1. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AIBA*-Cl; Emulgator: *CTMA*-Cl. Umsatz—Zeitkurven für $c_P = 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/lH₂O, Variation von c_I . Versuchsdaten in Tab. 4

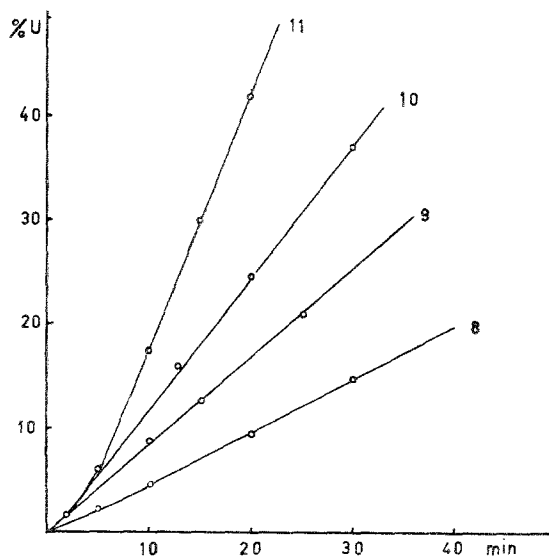


Abb. 2. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AIBA*-Cl; Emulgator: *CTMA*-Cl. Umsatz—Zeitkurven für $c_I = 4 \cdot 10^{-4}$ Mol/lH₂O, Variation von c_P . Versuchsdaten in Tab. 4

b) *AMB*N-*S* als Starter

Als Emulgatoren wurden hauptsächlich Na-Palmitat und NaLS verwendet. Einzelne Versuche wurden auch mit K-Palmitat und *DBS* durchgeführt. Tab. 5 und 6 enthalten die Versuchsergebnisse.

Tabelle 5. Emulsionspolymerisationen von Styrol, gestartet mit *AMBS-S* (I) und emulgiert mit Na-Palmitat (E)

Versuch Nr.	c_I , Mol/IH ₂ O $\times 10^3$	c_E , Mol/IH ₂ O $\times 10^2$	Polym.-Geschw., umges. Bruchteil/sec $\times 10^4$	$[\eta]$ nach 25% Umsatz ml/g	\bar{P}_n	$\frac{\rho}{\text{Mol/sec. IH}_2\text{O}} \times 10^9$	f
12	3,24	4	1,82	1130	37200	21,68	1,55
13	1,62	4	1,39	1200	40700	10,84	2,0
14	0,81	4	1,05	1380	49000	5,42	2,6
15	0,4	4	0,75	1430	51400	2,71	3,1
16	0,2	4	0,55	1400	50000	1,36	4,5
17	1,62	2	0,90	1250	42800	10,84	1,4
18	1,62	4	1,39	1200	40700	10,84	2,0
19	1,62	8	2,15	1300	44500	10,84	2,8
20	1,62	16	3,22	1400	50000	10,84	3,6

Tabelle 6. Emulsionspolymerisationen von Styrol, gestartet mit *AMBN-S* (I) und emulgiert mit NaLS (E)

Versuch Nr.	c_I , Mol/IH ₂ O $\times 10^3$	c_E , Mol/IH ₂ O $\times 10^2$	Polym.-Geschw., umges. Bruchteil/sec $\times 10^4$	$[\eta]$ nach 25% Umsatz ml/g	\bar{P}_n	$\frac{\rho}{\text{Mol/sec. IH}_2\text{O}} \times 10^9$	f
21	3,24	4	1,48	—	—	21,68	—
22*	1,62	4	1,35	1350	48000	10,84	1,6
23	0,81	4	0,93	1600	60200	5,42	2,0
24	0,4	4	0,77	—	—	2,71	—
25	0,2	4	0,53	2000	81000	1,36	3,0
26	0,1	4	0,42	2050	83400	0,68	5,0
27	1,62	2	0,70	1260	43000	10,84	1,0
28	1,62	4	1,34	1350	48000	10,84	1,6
29	1,62	8	2,12	—	—	10,84	—
30	1,62	16	3,20	2160	89000	10,84	1,9

Die Umsatz—Zeitkurven in Abb. 3 bis 6 haben ähnlichen Charakter wie in dem kationen-aktiven System.

Emulsionspolymerisationen mit Verzögerungszusatz

Die Emulsionspolymerisationen mit Verzögerungszusatz wurden ebenfalls bei 50° C, Flottenverhältnis 1:3 ausgeführt. Die Starterkonzentration (mit 0,00162 Mol/IH₂O) und die Emulgatorkonzentration (mit 0,04 Mol/IH₂O) waren für alle Versuche gleich. Um nicht zu kurz-kettige, durch Fällung quantitativ gewinnbare Polymerisate zu erhalten, wurde ein schwacher Verzögerer, Durochinon (Tetramethyl-p-benzochinon), gewählt, der, wie aus Versuchen in homogenen Systemen bekannt ist, auch den Vorteil besitzt, keine nennenswerten Übertragungseigenschaften zu haben.

* Identische Umsatz—Zeitkurven wurden auch mit K-Palmitat und *DBS* als Emulgator gefunden.

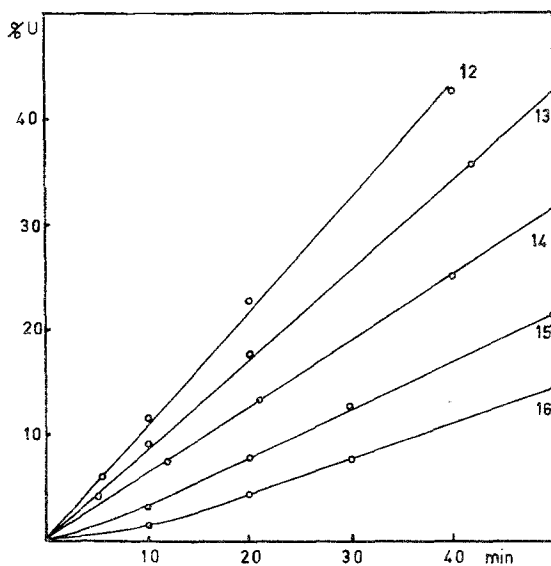


Abb. 3. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AMBN-S*; Emulgator: Na-Palmitat. Umsatz—Zeitkurven für $c_E = 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/lH₂O, Variation von c_I . Versuchsdaten in Tab. 5

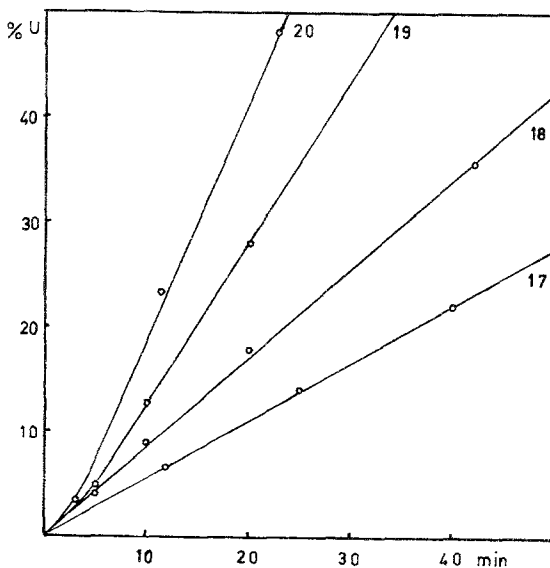


Abb. 4. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AMBN-S*; Emulgator: Na-Palmitat. Umsatz—Zeitkurven für $c_I = 1,62 \cdot 10^{-2}$ Mol/lH₂O, Variation von c_E . Versuchsdaten in Tab. 5

Versuche mit Thymochinon (2-Methyl-5-isopropyl-p-benzoquinon) führten nicht zum gewünschten Erfolg*, da die entstehenden Polymerisate nicht quantitativ gefällt werden konnten⁸.

* Beschreibung bei K. Kuchner: Dissertation Universität Wien (1964).

⁸ J. W. Breitenbach und K. Kuchner, Makromol. Chem. **74**, 99 (1964).

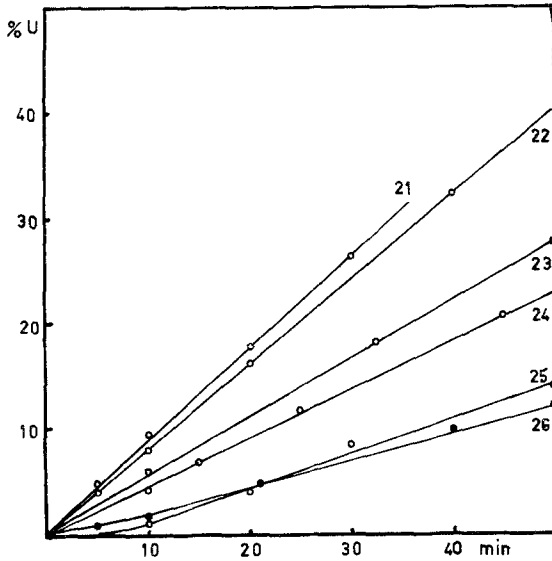


Abb. 5. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AMBNS*; Emulgator: *NaLS*. Umsatz—Zeitkurven für $c_E = 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/ H_2O , Variation von c_I . Versuchsdaten in Tab. 6

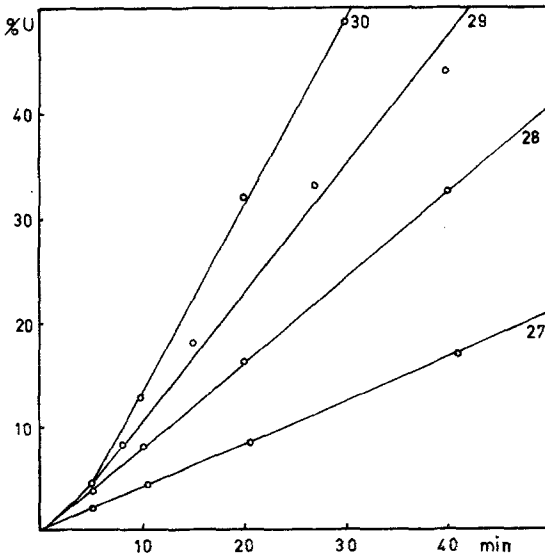


Abb. 6. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C; Starter: *AMBNS*; Emulgator: *NaLS*. Umsatz—Zeitkurven für $c_I = 1,62 \cdot 10^{-3}$ Mol/ H_2O , Variation von c_E . Versuchsdaten in Tab. 6

Tab. 7 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Durochinon, Abb. 7 die zugehörigen Umsatz—Zeitkurven.

Diskussion

Radikalbildungsgeschwindigkeiten

Die Meßergebnisse zeigen, daß der Zerfall von Azoisobutyramidiniumchlorid und Azomethylbutyronitrilnatriumsulfonat dem Gesetz 1. Ordnung gehorcht, was ja auch für die Stammsubstanz Azoisobutyronitril⁹ gilt. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist in den Emulsionssystemen praktisch mit der in homogener Phase identisch. Nur die Bildung schwer löslicher Salze (oder größerer Aggregate) mit großen organischen Gegenionen verändern die Aktivierungsenergie und damit die Zerfallsgeschwindigkeit, so daß es zu Verfälschungen der Polymerisationskinetik kommen muß.

Als Beispiel sei das System mit Azoisobutyramidinium- und Laurylsulfationen erwähnt: Die Aktivierungsenergie steigt von 30,6 kcal/Mol für den Zerfall in reiner wäßriger Lösung auf 36,9 kcal/Mol in Na-Laurylsulfat-Lösung, was aus dem Arrhenius-Diagramm (Abb. 8) abgelesen werden kann. Der Zerfall gehorcht dann der Bedingung

$$\log k = 19,41 - 8060^\circ/T.$$

Tabelle 7. Emulsionspolymerisationen von Styrol, verzögert mit Durochinon (Q)

$$c_I: 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/lH}_2\text{O}; c_E = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lH}_2\text{O}$$

Versuch Nr.	c_Q , Mol/Mol Styrol $\times 10^3$	Polym.-Geschw., umges. Bruchteil/sec $\times 10^5$	v/v_0 a)	$[\eta]$ ml/g	\bar{P}_n	t	Starter u. Emulgator
I	3	2,08	0,085	363	7950	0,57	AIBA-Cl und
II	6	0,95	0,04	214	3840	0,52	
1	0	24,5	1	1360	47800	1,1	CTMA-Cl
III	3	0,82	0,06	482	11760	0,36	AMB-N-S und
IV	6	0,27	0,02	239	4460	0,32	
22	0	13,5	1	1330	46000	1,6	NaLS

a) v Geschwindigkeit der verzögerten, v_0 Geschwindigkeit der entsprechenden unverzögerten Polymerisation.

⁹ C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins und P. F. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanisms, London 1958, S. 220.

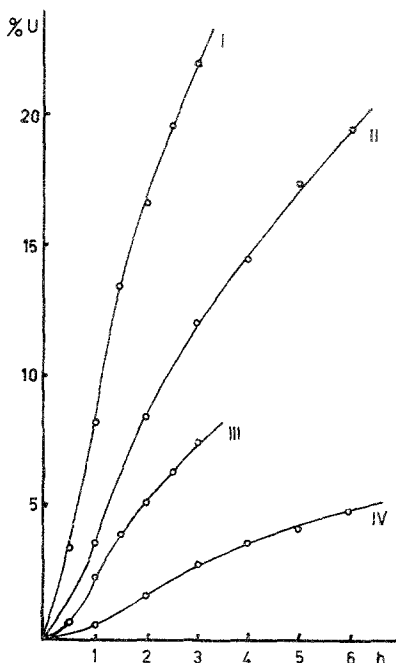


Abb. 7. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C, verzögert mit Durochinon. Umsatz-Zeitkurven für $c_I = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/lH}_2\text{O}$, $c_E = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/lH}_2\text{O}$. Versuchsdaten in Tab. 7

Die Ionenstärke der Lösung hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Die *Arrhenius*-Gleichungen für den Zerfall von *AIBA*-Cl und *AMBN*-S sind in Tab. 8 wiedergegeben, wo auch aus Literaturangaben über andere Azo-Starter entsprechende Gleichungen zusammengestellt sind.

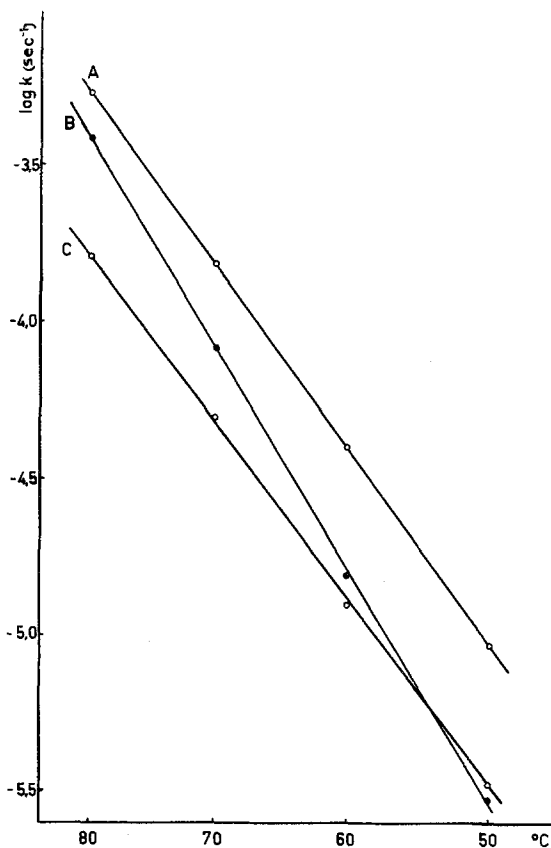


Abb. 8. *Arrhenius*-Diagramm. Kurve A: *AIBA*-Cl in H_2O
 Kurve B: *AIBA*-Cl in 0,7*m*-*NaLS*-Lösung
 Kurve C: *AMBN*-S in H_2O

Die Ausbeute an Starterbruchstücken, die für Radikalreaktionen zur Verfügung stehen, ist wegen Zwillingsrekombination („geminaterecombination“) in einem Lösungsmittelkäfig kleiner als eins; sie ist nach *Hammond* und *Neuman*⁶ bei neutralen Azoamidinen etwa 0,4—0,5, bei Azoamidiniumsalzen wegen der elektrostatischen Abstoßung der entstehenden Radikale etwa 0,6. Dieser Wert wird hier für beide untersuchten Starter, *AIBA*-Cl und *ANBN*-S, angenommen.

Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für die Zersetzungsreaktionen einiger Azoverbindungen

Azoverbindung	Lösungsmittel	Arrheniusbez. f. $\log k$ (sec ⁻¹)	Akt.-En. (kcal/Mol)	Lit.
α, α' -Azobis(isobutyronitril)	Aromaten	15,00—6660/T	30,45	⁹
α, α' -Azobis(isobutyronitril)	Styrol	15,11—6670/T	30,5	¹⁰
α, α' -Azobis(methylisobutyrat)	Xylol	18,20—7830/T	35,8	¹¹
α, α' -Azobis(isobutyramidiniumchlorid)	Wasser	15,66—6685/T	30,6	diese Arbeit
α, α' -Azobis(α -methylbutyronitril)	Xylol	14,21—6430/T	29,4	¹¹
α, α' -Azobis(α -methylbutyronitril- γ -Na-Sulfonat)	Wasser	14,31—6395/T	29,3	diese Arbeit
α, α' -Azobis(α -methylheptonitril)	Xylol	14,95—6600/T	30,2	¹¹
1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril)	Chlorbenzol	15,67—7330/T	33,5	¹²

⁹ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. **83**, 724 (1952).

¹⁰ F. M. Lewis und M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 747 (1949).

¹² C. S. Wu, G. S. Hammond und J. M. Wright, ibid. **82**, 5386 (1960).

Emulsionspolymerisationsgeschwindigkeiten

Die Exponenten 0,45 (bzw. 0,43) und 0,66 für die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Starter- und Emulgatorkonzentration, wie sie sich aus Abb. 9 und 10 ergeben, passen recht gut in die von *Smith* und *Ewart*¹³ entwickelte Theorie insbesondere dann, wenn man nach *Bartholomé* et al.¹⁴ die Emulgatorkonzentrationen, die für die Teilchenbildung in Frage kommen, von denen, wie sie aus der eingesetzten

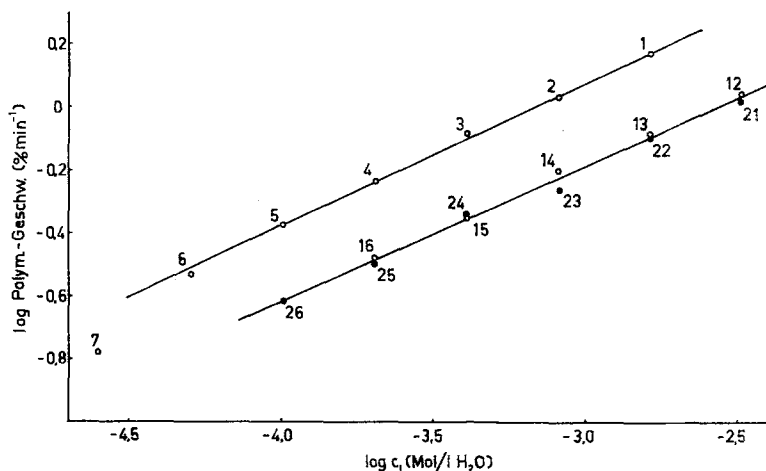


Abb. 9. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Starterkonzentration. Obere Kurve: Starter *AIBA-Cl*; Emulgator $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/H₂O *CTMA-Cl*. Untere Kurve: Starter *AMBN-S*; Emulgator (○) $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/H₂O Na-Palmitat, (●) $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/H₂O NaLS. Versuch 13 wurde auch mit K-Palmitat und mit *DBS* reproduziert

Emulgatormenge errechnet werden, unterscheidet. Bei Korrektur für die an den Monomertröpfchen adsorbierte Seife ergibt sich so der Exponent 0,59 für die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Emulgatorkonzentration. Die erreichte Versuchsgenauigkeit läßt die Unterschiede zwischen den Exponenten für c_I und c_E sowie ihre Differenz gegen 0,5 als durchaus reell erscheinen.

Weiters ergaben die verschiedenen Versuchsreihen mit *AMBN-S*, daß der Absolutwert der Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig vom verwendeten Emulgator ist, was eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der kritischen Micellbildungskonzentration (*KMK*) des Emulgators¹⁵ unwahrscheinlich macht. Zieht man die etwa um den Faktor 3 verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten in Betracht, so lassen sich auch die Absolutwerte der Polymerisationsgeschwindigkeit

¹³ *W. V. Smith* und *R. H. Ewart*, *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).

¹⁴ *E. Bartholomé*, *H. Gerrens*, *R. Herbeck* und *H. M. Weitz*, *Z. Elektrochem.* **61**, 522 (1957).

¹⁵ *H. Gerrens*, *Fortschr. Hochpolym.-Forschung* **1**, 234 (1959).

in der *AIBA-Cl*-Versuchsreihe mit denen der *AMBN-S*-Versuchsreihen ungefähr zur Deckung bringen. Die verbleibende geringe Diskrepanz könnte Unterschieden im Bruchteil an startfähigen Radikalen, die einer Zwillingrekombination im Lösungsmittelkäfig entgehen, zugeschrieben werden, insbesondere da die Entfernung der ladungstragenden Gruppen von der zentralen Azogruppe bei *AMBN-S* größer ist als bei *AIBA-Cl* und sich somit die bei *Hammond* und *Neuman*⁶ erwähnte elektrostatische Abstoßung schwächer auswirken wird.

Auffällig ist wieder, daß auch hier, sowie schon früher festgestellt¹, die Umsatz—Zeitkurven von Anfang an linear verlaufen. Die Versuchsanordnung gestattete, schon 30 sec nach Starterzusatz Umsatzbestimmungen zu machen, die auch als Test auf Vorpolymerisationsfreiheit angesehen werden können. Lediglich die Versuche, die mit sehr hoher Emulgatorkonzentration durchgeführt wurden,

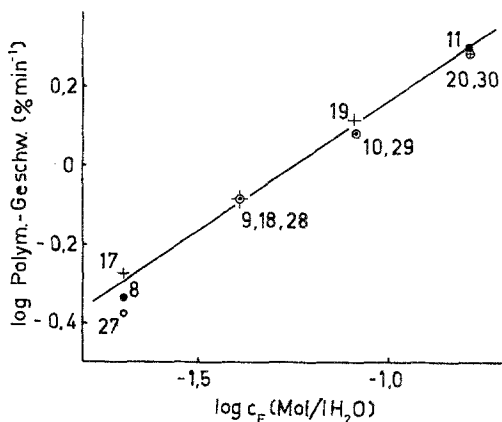


Abb. 10. Emulsionspolymerisation von Styrol bei 50°C. Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Emulgatorkonzentration.

- (●) Starter $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l H_2O *AIBA-Cl*; Emulgator *CTMA-Cl*
- (+) Starter $1,62 \cdot 10^{-3}$ Mol/l H_2O *AMBN-S*; Emulgator Na-Palmitat
- (○) Starter $1,62 \cdot 10^{-3}$ Mol/l H_2O *AMBN-S*; Emulgator NaLS

Versuch 18 wurde auch mit K-Palmitat und mit *DBS* reproduziert

den, zeigen ein (reproduzierbares) anfängliches Ansteigen der Polymerisationsgeschwindigkeit im Umsatzbereich von 0 bis ca. 10%. Das spricht unseres Erachtens dafür, daß, wie schon früher angenommen, keine strenge Lokalisierung der niedermolekularen Radikale in den Teilchen, sondern ein Austausch stattfindet. Die von *van der Hoff*¹⁶ diskutierte Möglichkeit, daß durch Kettenübertragung mit Emulgatormolekeln die Radikalaktivität aus den Latexteilchen in die wäßrige Phase verlagert wird, dürfte bei den hier behandelten Systemen wegen der geringen Überträgerwirkung der verwendeten Emulgatoren keine Rolle spielen.

Radikalausbeuten

Aus Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlerem Polymerisationsgrad der gebildeten Polymerisate kann (ein oberer Grenzwert für) die

¹⁶ B. M. E. van der Hoff, J. Physic. Chem. **19**, 1250 (1956).

Startgeschwindigkeit der Polymerisation angegeben werden. Dazu müssen aus den gemessenen Viskositätszahlen mittlere Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade berechnet werden, was unter der Annahme einer „wahrscheinlichsten“ Molekulargewichtsverteilung mit Hilfe einer in diesem Bereich allerdings nicht überprüften $[\eta]$ - \bar{P}_n -Beziehung¹⁷ geschah. Ein Vergleich mit der Radikalbildungsgeschwindigkeit ρ liefert die Radikalausbeute, definiert als Quotient

$$f = \frac{\text{Zahl der Radikale, die zu Polymerisationsstart führen}}{\text{Gesamtzahl der gebildeten Radikale}}$$

Tab. 4 bis 6 lassen erkennen, daß f bei geringen Starter- und Emulgatorkonzentrationen groß wird, was auf steigende Bedeutung der Übertragungsreaktion mit Monomerem zurückzuführen ist. Die niedrigsten gemessenen f -Werte liegen bei etwa 1, doch läßt die Abhängigkeit von Starter- und Emulgatorkonzentration auf einen weiter bis ungefähr 0,6 abnehmenden Verlauf schließen, was dem Anteil der Zwillingstrekkombination entspricht.

Mit Durochinon verzögerte Emulsionspolymerisationen

Die Ergebnisse der Emulsionspolymerisationen in Gegenwart von Durochinon bestätigen die Annahme eines Radikalausbeutefaktors $f \approx 0,6$.

Die Zahl der kinetischen Ketten, die durch Starterfragmente gebildet werden, ist in diesen Systemen identisch mit der Zahl der Polymerketten, da eine Durochinonradikalendgruppe so reaktionsträge ist, daß sie nicht mehr zu einem Übertragungsschritt, sondern nur noch zum Kettenabbruch befähigt ist¹⁸, der ja mit Primärradikalen oder sehr kurzkettigen Polymerradikalen erfolgen dürfte, so daß die „wahrscheinlichste Verteilung“ für die Molgewichte zutrifft.

Die unter diesen Voraussetzungen errechneten Zahlenwerte für f (Tab. 7) werden möglicherweise durch bevorzugte Reaktion der Primärradikale mit Chinonmolekeln zu niedrig. Wenn man in diesem Falle wegen der fehlenden Kettenübertragung die obere Grenze der sich hier ergebenden f -Werte als Grundlage für die Bestimmung des Radikalausbeutefaktors annimmt, ergibt sich wiederum $f \approx 0,6$.

Vergleiche mit kinetischen Daten mit Persulfat gestarteter Emulsionspolymerisationen (Weizmann²)

Als Vergleichsbasis ist die Polymerisationsgeschwindigkeit besonders geeignet. Bei allen hier verglichenen Versuchen ist das Flottenver-

¹⁷ J. W. Breitenbach und H. Gabler, Makromol. Chem. **37**, 53 (1960).

¹⁸ J. W. Breitenbach und O. F. Olaj in: *Houwink-Staverman: Chemie und Technologie der Kunststoffe I*, 4. Aufl., Leipzig 1962, S. 241.

hältnis Styrol:Wasser = 1:3 und die Emulgatorkonzentration $c_E = 0,04$ Mol/l H_2O .

Tabelle 9. Vergleichende Zusammenstellung von Emulsionspolymerisationen gestartet mit Persulfat², *AMBN-S* und *AIBA-Cl* bei konstanten Polymerisationsgeschwindigkeiten v

Starter	c_I , Mol/l H_2O $\times 10^3$	$\rho \cdot f$ Mol/sec. H_2O $\times 10^9$	$[\eta]$ nach 25% Umsatz ml/g	\bar{P}_n
a) $v = 0,37 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$				
$K_2S_2O_8$	0,19	0,21	1240	42700
<i>AMBN-S</i>	0,08	0,16	1500	55000
<i>AIBA-Cl</i>	0,024	0,14	1900	78000
b) $v = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$				
$K_2S_2O_8$	1,62	1,72	1150	38000
<i>AMBN-S</i>	1,00	2,01	1380	49000
<i>AIBA-Cl</i>	0,27	1,54	1630	61600
c) $v = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$				
$K_2S_2O_8$	6,10	6,46	1100	36300
<i>AMBN-S</i>	3,55	7,14	1130	37500
<i>AIBA-Cl</i>	0,91	5,18	1500	55000

Die Zerfallsgeschwindigkeiten (in H_2O) der hier verglichenen Starter und die Radikalausbeutefaktoren sind folgendermaßen gegeben:

$$K_2S_2O_8: k_{50} = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}*, f = 1^{20};$$

$$AMBN-S: k_{50} = 3,35 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}, f = 0,6;$$

$$AIBA-Cl: k_{50} = 9,50 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}, f = 0,6^6;$$

Unter diesen Voraussetzungen ergibt Tab. 9 in Anbetracht der Ungenauigkeit, mit der f bekannt ist, recht gute Übereinstimmung der Bildungsgeschwindigkeiten für die Polymerisation verfügbarer freier Starterradikale ($\rho \cdot f$).

Es sei darauf hingewiesen, daß die im Falle der Kaliumpersulfatanregung zugrundegelegte Zerfallskonstante mit der in neutraler bis alkalischer wäßriger Lösung bestimmten¹⁹ identisch ist. Die bekannte Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des Persulfats durch Emulgatoren in Emulsionssystemen auf das 4—10fache^{2, 21}, soweit sie nicht auf eine

* vgl. 15, 19

¹⁹ I. M. Kolthoff und I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3055 (1951).

²⁰ I. M. Kolthoff, P. R. O'Connor und J. L. Hansen, J. Polym. Sci. **15**, 459 (1955).

²¹ I. M. Kolthoff und I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5118 (1951).

Redoxaktivierung durch geeignete Zusätze zurückgeht, entspricht offenbar, wie die hier mitgeteilten Ergebnisse bestätigen, nicht einer Erhöhung der Radikalbildungsgeschwindigkeit.

Die Polymerisationsapparatur wurde von Herrn Dr. *H. Edelhauser* entworfen, dem wir an dieser Stelle auch für einige wertvolle Hinweise danken.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung von W. R. Grace & Co., Research Division (Washington) durchgeführt.