

Zur Kenntnis der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat, 1. Mitt.:

Emulsionspolymerisation mit Natriumdodecylsulfat

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Oktober 1967)

Die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat wird mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator und Kaliumpersulfat sowie α, α' -Azobis(methylbutyronitril- γ -Na-Sulfonat) als Starter untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der 0,7. Potenz der Starterkonzentration proportional und im untersuchten Bereich (0,01 bis 0,08 Mol/l) von der Emulgatorkonzentration praktisch unabhängig. Einige Angaben über die Viskositätszahl der Polymerisate, über die Größe der Latexteilchen, über die Bindung der Emulgatormoleküle an die Latexteilchen und ihre Verteilung zwischen Polymerphase und Wasserphase während der Polymerisation, besonders im Vergleich zu den entsprechenden Styrolsystemen, werden gemacht.

Emulsion polymerization of vinyl acetate using sodium dodecyl sulfate as emulsifier and potassium persulfate and α, α' -azobis(methylbutyronitrile- γ -Na sulfonate) as initiators has been studied. The polymerization rate varies with the 0.7 power of initiator concentration and shows practically no dependence on emulsifier concentration in the range investigated (0.01 to 0.08*m*). Some values of viscosity numbers of polymers obtained and of sizes of latex particles are reported. The interaction between emulsifier molecules and latex particles and the distribution of emulsifier between aqueous phase and polymer has been investigated and compared to similar styrene systems.

Die Emulsionspolymerisation des Vinylacetates entspricht in zweifacher Hinsicht nicht dem für die Emulsionspolymerisation von Vinylverbindungen aufgestellten theoretischen Konzept¹.

1. Vinylacetat ist so gut in Wasser löslich, daß der echt gelöste Anteil einen bestimmten Einfluß auf das kinetische Verhalten haben wird, während in dem erwähnten Konzept die wäßrige Lösung als Polymerisationsort überhaupt nicht in Betracht gezogen wird.

2. Polyvinylacetat zeigt eine so starke Wechselwirkung mit anionischen Emulgatoren, daß bei entsprechend hohen Emulgatorkonzentrationen eine völlige Solubilisierung der Polyvinylacetat-Latexpartikel eintritt². Auch das bedeutet gegenüber fast allen Emulsionspolymeren eine Sonderstellung und kann eine Beeinflussung der Polymerisationskinetik mit sich bringen.

Die Literaturangaben³⁻⁷ über die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat sind besonders widerspruchsvoll und lassen daher keine eindeutigen Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Alle diese Umstände haben uns veranlaßt, eine Experimentaluntersuchung der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat unter besonders sorgfältigem Ausschluß störender Faktoren durchzuführen. Dazu gehört vor allem eine möglichst weitgehende Reinigung aller bei den Polymerisationsversuchen verwendeten Substanzen.

Experimentelles

Substanzen

Vinylacetat

Es wurde ein mit Hydrochinon stabilisiertes Vinylacetat der Firma W. R. Grace, Cambridge (Mass.), verwendet, das vor der Verwendung zweimal unter gereinigtem Stickstoff über eine Füllkörperkolonne mit etwa 50 theoret. Böden bei einem Rücklaufverhältnis 1 : 20 fraktioniert wurde. Nach seinem UV-Spektrum entsprach das verwendete Monomere den besten in der Literatur vorhandenen Angaben⁸. Die Reinigung hatte einen sehr bedeutenden Einfluß auf Größe und Reproduzierbarkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Natriumlaurylsulfat (NaLS) der Firma Schuchardt — München

Laut Angabe auf Basis eines 95—99proz. Laurylalkohols hergestellt, mit maximal 1% anorg. Salzen und ohne Gehalt an nicht sulfonierten Bestand-

¹ W. V. Smith und R. H. Ewart, *J. Chem. Physics* **16**, 592 (1948).

² N. Sata und S. Saito, *Kolloidzeitschrift* **128**, 154 (1952).

³ D. M. French, *J. Polymer Sci.* **32**, 395 (1958).

⁴ R. Patsiga, M. Litt und V. Stanetti, *J. Physic. Chem.* **64**, 801 (1960).

⁵ S. Okamura und T. Motoyama, *J. Polymer Sci.* **58**, 221 (1962).

⁶ D. H. Napper und A. E. Alexander, *J. Polymer. Sci.* **61**, 127 (1962).

⁷ A. S. Dunn und P. A. Taylor, *Makromol. Chemie* **83**, 207 (1965).

⁸ M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua und E. J. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2610 (1949).

teilen. Als brauchbarste Reinigungsmethode erwies sich die flüssig—flüssig-Extraktion einer 10proz. *NaLS*-Lösung mit 50proz. Äthanol nach *Harrold*⁹, wenn auch das als Reinheitskriterium verwendete Verschwinden des Minimums der Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Mizellbildungskonzentration nicht völlig erreicht werden konnte. Unabhängig von ihrem Reinheitsgrad lieferten alle verwendeten *NaLS*-Proben mit Styrol als Monomerem bei der Emulsionspolymerisation lineare Zeit—Umsatzkurven, während bei Vinylacetat eine Verkürzung der Induktionsperiode mit steigender Reinheit (Verringerung des Minimums in der Oberflächenspannungs—Konzentrationskurve) festzustellen war. Der Einfluß auf die Größe der Maximalgeschwindigkeit war weniger stark ausgeprägt.

Kaliumpersulfat p. A. der Firma Merck, Darmstadt, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

α, α' -Azobis(methylbutyronitril- γ -Na-Sulfonat) (*AMBNS*) wurde freundlicherweise von der Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Lyon, zur Verfügung gestellt. Es enthielt 91,5% an aktiver Substanz.

Die Versuchsmethodik wurde schon beschrieben¹⁰; sie ermöglichte bei der Emulsionspolymerisation des Styrols die Beobachtung induktionsperiodenfreier Zeit—Umsatzkurven. Zur Umsatzbestimmung wurde der entnommenen Probe ein Tropfen Styrol zur momentanen Unterbrechung der Polymerisation zugesetzt und die inhibierte Probe dann zur Trockne eingedampft.

Die Polymerisationssysteme bestanden immer aus 25 g Vinylacetat und 75 g Wasser. Die verwendeten Starter und Emulgatorkonzentrationen sind in Mol/l Wasserphase angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

a) Einfluß der Starterkonzentration

In Tab. 1 sind die mit verschiedenen Persulfatkonzentrationen bei einer *NaLS*-Konzentration von $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l nach verschiedenen Reaktionsdauern erhaltenen Polymerisationsums tze angegeben.

Etwa die ersten 10% Umsatz fallen in eine Periode ansteigender Geschwindigkeit (Induktionsperiode), dann folgt aber ein sich über mindestens 40% Umsatz erstreckender linearer Teil der Zeit—Umsatzkurve; die Neigung dieses linearen Teils wurde als für die betreffende Starterkonzentration charakteristische Polymerisationsgeschwindigkeit angenommen. Bei doppelt-logarithmischer Auftragung der Geschwindigkeit gegen die Starterkonzentration erhält man einen Exponenten von 0,8 für die Beziehung

$$\% \text{ Pol/min} = 230 \cdot (c_{St})^{0,8}.$$

Wie der Versuch mit Zusatz von Kaliumsulfat zeigt, hat aber die Salzkonzentration (Ionenstärke) noch einen deutlichen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit auch auf den Wert des Expo-

⁹ S. P. Harrold, *J. Colloid Sci.* **15**, 280 (1960).

¹⁰ J. W. Breitenbach und H. Edelhauser, *Makromol. Chemie* **44—46**, 196 (1961).

Tabelle 1. Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (*VAc*) bei 50° C. Gewichtsverhältnis *VAc*:H₂O = 1:3; *NaLS* 4 · 10⁻² Mol/l H₂O; variierte K₂S₂O₈-Konzentration

Reaktions- dauer, min	K ₂ S ₂ O ₈ Mol/l		
	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁴ (+ 2,2 · 10 ⁻³ K ₂ SO ₄)	4 · 10 ⁻⁴ 1,2 · 10 ⁻³ 2,4 · 10 ⁻³
	Polymerisationsumsatz, %		
10			1,4
20			13,0
30			23,1
40			7,1
50			32,7
60	6,8	14,0	42,9
70			52,0
80			58,4
120	19,8	33,4	21,6
160			37,9
180			53,2
200	35,0	52,0	
210			66,4
240	42,4	60,2	
240	49,9	68,0	
270	56,7		

Tabelle 2. Emulsionspolymerisation von Vinylacetat bei 50° C. Gewichtsverhältnis *VAc*:H₂O = 1:3; *NaLS* 4 · 10⁻² Mol/l H₂O; variierte *AMBNS*-Konzentration

Reaktions- dauer, min	<i>AMBNS</i> Mol/l		
	1 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³ 12 · 10 ⁻³
	Polymerisationsumsatz, %		
1			0,5
5		0,78	1,7
10			10,2
15		2,0	19,0
20			28,8
25			36,3
30		5,2	24,0
40			50,0
60	3,0	15,6	46,8
90		29,3	59,6
120	8,3	41,0	
150			
180	16,1		
210	20,6		
240	28,2		
270	34,0		

nenen. Für eine konstante Salzkonzentration von $2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ($K_2SO_4 + K_2S_2O_8$) gilt

$$\% \text{ Pol/min} = 130 \cdot (c_{St})^{0,7}.$$

Es ist bekannt, daß praktisch jeder Zusatz zu einer wäßrigen Persulfatlösung einen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Persulfates hat. Um zu sehen, ob dieser Umstand einen Einfluß auf die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Starterkonzentration hat, wurden einige Versuche mit *AMBNS* durchgeführt, dessen Zerfallsgeschwindigkeit durch Zusätze sehr wenig beeinflusst wird. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 enthalten.

Die Zeit—Umsatzkurven sind den mit Kaliumpersulfat erhaltenen ähnlich, wenn auch hier der lineare Abschnitt nicht so deutlich ausgeprägt ist. Für die Maximalgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Starterkonzentration ergibt sich die Beziehung

$$\% \text{ Pol/min} = 65 \cdot (c_{St})^{0,8}.$$

Der Exponent der Starterkonzentration ist innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit dem für Kaliumpersulfat erhaltenen identisch. Man kann daraus schließen, daß die Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit des Persulfats in den Emulsionssystemen durch Emulgator und Monomeres, der in getrennten Versuchen noch eingehender untersucht wurde, zumindest auf die Größe des Exponenten der Starterkonzentration in der Geschwindigkeitsgleichung praktisch keinen Einfluß hat. Der Einfluß der Salzkonzentration wurde hier nicht untersucht.

Bei der höchsten und niedrigsten verwendeten Persulfatkonzentration wurde auch die Viskositätszahl der erhaltenen Polymeren in Abhängigkeit vom Umsatz bestimmt.

Tabelle 3. Viskositätszahl $[\eta]$ in Aceton der Emulsionspolymerisate bei zwei Persulfatkonzentrationen in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz bei 50°C

$K_2S_2O_8$	$2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l		$2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	
	Umsatz, %	$[\eta]$ ml · g ⁻¹	Umsatz, %	$[\eta]$ ml · g ⁻¹
	7,1	209	9,1	196
	14	192		
	33,4	224	27,0	202
	47,5	237	40,6	217
	60,1	271	45,4	244
	68,0	293	72,4	312
	75,6	335	90,5	366
	100	373	100	333

In keinem Stadium der Polymerisation ist eine ausgeprägte Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Persulfatkonzentration vorhanden. Der Anfangswert entspricht etwa demjenigen der bei gleicher Temperatur in Substanz erhaltenen Polymeren, würde also mit dem dort entwickelten Monomerübertragungskonzept in Übereinstimmung sein. Allerdings tritt

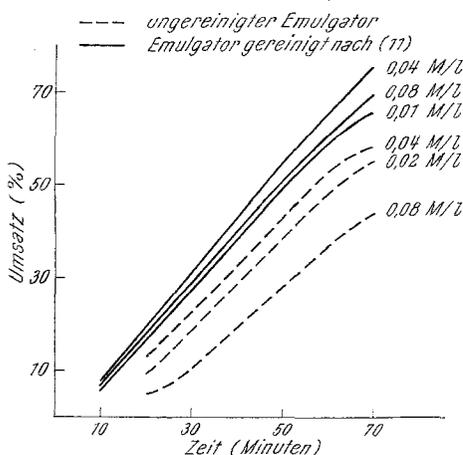


Abb. 1. Polymerisationsumsatz in Abhängigkeit von Konzentration und Reinheit des Na-Laurylsulfates. $1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $K_2S_2O_8$, Polymerisationstemp. $50^\circ C$

Polymerisation auftretende Induktionsperiode, aber kaum einen Einfluß auf die Neigung des linearen Teils der Zeit—Umsatzkurve, der zur Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit herangezogen wurde. Außerdem ergibt sich, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Emulgatorkonzentration im untersuchten Bereich unabhängig ist. Das stimmt mit den Befunden von *Patsiga, Litt* und *Stannett*⁴ überein und zeigt am deutlichsten den prinzipiellen Unterschied zur Emulsionspolymerisation des Styrols.

Erwähnt sei, daß durch Reinigung des Emulgators nach der Flüssig—Flüssig-Extraktionsmethode die Induktionsperiode bei der Emulsionspolymerisation völlig zum Verschwinden gebracht werden konnte. Man erhielt mit $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Emulgator und $2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $K_2S_2O_8$ einen von 0 bis 80% der Reaktionsdauer streng proportionalen Umsatz, mit einer Geschwindigkeit von 1,48%/Minute. Auch auf die Viskositätszahl der Polymeren hat die Emulgatorkonzentration, wenn überhaupt, nur einen sehr geringfügigen Einfluß; die Zunahme der Viskositätszahl mit steigendem Umsatz scheint bei kleinerer Emulgatorkonzentration stärker zu sein.

auch hier, ähnlich wie bei der Emulsionspolymerisation des Styrols, bei hohen Umsätzen ein starker Anstieg der Viskositätszahl ein, der vielleicht auf eine weitere Beteiligung des in den Latexteilchen in hoher Konzentration vorliegenden Polymeren an der Reaktion zurückzuführen ist.

b) Einfluß der Emulgatorkonzentration

Die Schwierigkeit der Reindarstellung des Emulgators als einer stark grenzflächenaktiven Substanz wurde schon erwähnt. Wie Abb. 1 zeigt, hat unter den gewählten Bedingungen der Reinheitsgrad des Emulgators einen starken Einfluß auf die bei der

⁴ J. D. Miles und L. Shedlovsky, J. Physic. Chem. 48, 57 (1944).

Tabelle 4. Viskositätszahl $[\eta]$ der Emulsionspolymerisate in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration als Funktion des Umsatzes

$1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $K_2S_2O_8$, Polymerisationstemp. $50^\circ C$

NaLS	0,08 Mol/l		0,04 Mol/l		0,01 Mol/l	
	Umsatz, %	$[\eta]$ ml·g ⁻¹	Umsatz, %	$[\eta]$ ml·g ⁻¹	Umsatz, %	$[\eta]$ ml·g ⁻¹
	6,4	187	8,0	198	7,0	191
	17,8	200	19,5	227	16,2	251
	27,8	217	31,6	222	27,3	266
	51,3	245	55,0	252	49,8	286
	60,7	264	65,0	303	59,7	309
	68,3	296	76,3	337	70,4	360

c) Größe der Latexteilchen

Zur Beurteilung der Abhängigkeit der Größe der Latexteilchen von den Reaktionsvariablen wurden einige orientierende Lichtdurchlässigkeitsmessungen an verdünnten Latices durchgeführt.

Tabelle 5. Lichtdurchlässigkeit von verd. Polyvinylacetatlatices (0,144 Gew% emulgierte Phase) in Abhängigkeit von Entstehungsbedingungen und Polymerisationsumsatz

Polymerisationsansatz:				
Emulgator $K_2S_2O_8$, Mol/l	$4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l			
	$2,4 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-4}$	
	Umsatz, %	Lichtdurch- lässigkeit, %	Umsatz, %	Lichtdurch- lässigkeit, %
	45,4	78	47,5	55
	72,4	56	75,6	26
	100	40	100	19

Polymerisationsansatz:				
Emulgator, Mol/l	$1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l			
	$8,0 \cdot 10^{-2}$		$1,0 \cdot 10^{-2}$	
	Umsatz, %	Lichtdurch- lässigkeit, %	Umsatz, %	Lichtdurch- lässigkeit, %
	100	32	100	7

Durch Messung bei größerer Verdünnung wurde festgestellt, daß die Teilchendurchmesser im Bereich von 500 bis 700 Å lagen. Geringere Lichtdurchlässigkeit bedeutet größere Teilchendurchmesser und damit kleinere Teilchenzahlen. Im gemessenen Umsatzbereich von 45 bis 100% liegt keine getrennte Monomerphase mehr vor; die Abnahme der Teilchenzahl ent-

spricht einer Teilchenagglomeration. Bei höherer Starterkonzentration wird eine höhere Teilchenzahl erhalten und ebenso bei höherer Emulgatorkonzentration.

d) Latexdialyse

Ein gewisser Aufschluß über den Zustand des Emulgators in den dargestellten Polyvinylacetatlatices konnte durch Dialyseversuche gewonnen werden. 25 ml Latex mit einer Natriumlaurylsulfatkonzentration von 0,04 Mol/l wurden durch längere Zeit gegen 1000 ml destilliertes Wasser dialysiert; nach jeder Bestimmung der Emulgatorkonzentration in der Außenphase wurde diese erneuert. Zum Vergleich wurden solche Dialyseversuche auch an einem analog hergestellten Polystyrolatex durchgeführt.

Tabelle 6. Dialyse von Polyvinylacetat- und Polystyrolatices gegen ein großes Außenvolumen bei 25° C. Gesamtemulgatorkonzentration im Latex 0,04 Mol/l

Gesamtdialysen- dauer, Stdn.	Zeit- inkrement, Stdn.	im Zeitinkrement ausdialysierter Emulgator, % der Ausgangsmenge	ausdialysierte Gesamtmenge, % der Ausgangsmenge
Polyvinylacetatlatex			
1	1	50	50
3	2	41	91
6	3	8	99
7	1	0,4	99,4
10	3	0,4	99,8
Polystyrolatex			
3	3	11	11
5	2	5	16
7	2	4,4	20,4
10	3	3,1	23,5
14	4	2	25,5
20	6	1	26,5

Der Unterschied im Verhalten der beiden Systeme ist augenfällig. Während beim Polystyrolatex nach 20 Tagen bei einem ausdialysierten Bruchteil von 26,5% die Dialysengeschwindigkeit so langsam geworden ist, daß in dem Latex praktisch keine dialysierbare Seife mehr vorhanden sein dürfte, gibt der Polyvinylacetatlatex nach 10 Tagen praktisch seinen gesamten Emulgator ab. Die Verhältnisse beim Polystyrolatex kann man vielleicht so deuten, daß zwei verschiedene Wechselwirkungen zwischen Polymerem und Emulgator möglich sind: eine physikalische Adsorption des Emulgators und ein Einbau des Emulgators in die

Oberfläche der festen Polymerphase. Der adsorbierte Emulgator würde den leicht desorbierbaren Anteil liefern, der eingebaute den praktisch nicht desorbierbaren.

Die Polyvinylacetatteilchen sind, besonders in Gegenwart eines Emulgators, durch eine viel stärkere Wasseraufnahme charakterisiert. Dadurch verliert der Unterschied zwischen Adsorption und Einbau in die Oberfläche seine Bedeutung, ja man muß annehmen, daß für die Emulgatormoleküle durchaus die Möglichkeit besteht, ins Innere der Polyvinylacetatteilchen einzudringen. Andererseits ist einzusehen, daß unter den Bedingungen einer erschöpfenden Dialyse eine vollständige Entfernung des Emulgators möglich ist.

Es ist bemerkenswert, daß nach Beendigung der Dialyse keiner der beiden Latices Anzeichen einer Koagulation zeigt. Beim Polyvinylacetatlatex kann also der gesamte Emulgator entfernt werden, ohne daß der Latex seine Stabilität verliert. Offenbar genügen die aus dem Starter stammenden Ionenendgruppen für die Stabilisierung der Polymerteilchen.

Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Dialyse unter standardisierten Bedingungen kann die Konzentration des freien Emulgators bestimmt werden¹². Solche Messungen zeigen, daß in dem auspolymerisierten Polyvinylacetatlatex $1,0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l freier Emulgator, das sind etwa 25% der eingesetzten Konzentration und etwa die doppelte K.M.K. unter den angewendeten Bedingungen vorhanden sind. Dagegen sind es im Polystyrollatex nur $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, also 2,5%, und nur ein Bruchteil der K.M.K. Im Falle des Vinylacetates sind daher bis zum Ende der Polymerisation Emulgatormizellen vorhanden.

e) Schlußbemerkungen

Eines der auffälligsten Ergebnisse ist die Unabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Emulgatorkonzentration in dem untersuchten Bereich, obwohl im gleichen Bereich die Zahl der Latexteilchen mit der Emulgatorkonzentration zunimmt. Wenn man nicht eine (unwahrscheinliche) Kompensation entgegengesetzter Effekte annehmen will, muß man schließen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit im wesentlichen von der Teilchenzahl unabhängig ist.

Weitere wichtige Befunde sind die hohe Konzentration an freiem Emulgator auch in den späten Stadien der Polymerisation, die Fähigkeit des Emulgators, auch Polymermoleküle zu solubilisieren, und schließlich die Vereinigung von Latexteilchen im Laufe der Polymerisation. Alles das spricht dafür, daß dieses Polymerisationssystem einem homogenen

¹² H. A. Edelhauser, Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc. Div. Polymer Chemistry, New York Meeting V. 7, Nr. 2, 843 (1966).

System viel ähnlicher ist als das entsprechende Styrolsystem, das sich in allen angeführten Punkten entgegengesetzt verhält. Die Rolle des Emulgators besteht hier nicht nur darin, getrennte Reaktionsorte (Mizellen, Latexteilchen) zu schaffen, sondern auch in dem wäßrigen System einen besseren Kontakt zwischen den Reaktionspartnern, insbesondere auch einen interpartikulären bimolekularen Radiaklabbruch, zu ermöglichen. Diese Wirkung scheint etwa oberhalb der K.M.K. konstant zu bleiben.

In einem solchen pseudohomogenen System ist bei bimolekularer Abbruchsreaktion zwischen den wachsenden Ketten ein Exponent von 0,5 für die Starterkonzentration in der Geschwindigkeitsgleichung zu erwarten. Tatsächlich wurde etwa 0,7 beobachtet, was für die Beteiligung einer Abbruchsreaktion erster Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten spricht. Unsere Versuche lassen noch keine Aussage über die Natur dieser Abbruchsreaktion zu.

W. R. Grace & Co. Washington Research Center, Clarksville, Md., danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.