

Verwendung verseifbarer Emulgatoren auf dem Kunststoffgebiet

Von Dr. G. MESSWARB, Dr. E. PASCHKE und Dr. P. SEIBEL

Farbwerke Hoechst AG. vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

Für die vielfach vorteilhafte Emulsionspolymerisation benötigt man oberflächenaktive Substanzen, deren Reste häufig noch die Eigenschaften des Endproduktes nachteilig beeinflussen. Es wurden daher eine Reihe von Emulgatoren entwickelt, die nach der Polymerisation verseift werden können und so manche Nachteile der bisher benutzten Substanzen vermeiden. Arbeitsmethoden und Ergebnisse werden dargelegt. Es konnten Polyvinylchloride und Vinylchlorid-Mischpolymerisate mit bemerkenswerten Eigenschaften erhalten werden. Die Anwendung der neuen Emulgatoren ist nicht auf das Gebiet der Hochmolekularen beschränkt.

I. Einleitung

Zur technischen Herstellung von Polymerisaten ist die Emulsionspolymerisation besonders wichtig. Sie gestattet in vielen Fällen vorteilhafte Arbeitsweisen. Der Fachmann schätzt die leichten, wahlweisen Polymerisationen in diskontinuierlicher, halb- oder vollkontinuierlicher „Fahrtechnik“. Es lassen sich hohe Durchsatzgeschwindigkeiten bei günstiger Wärmeabfuhr erzielen.

Man benötigt jedoch für die Emulsionspolymerisation oberflächenaktive Substanzen. An vielen Beispielen konnte gezeigt werden, daß Emulgatorreste mannigfaltige Qualitätsminderungen der Produkte bedingen können: So werden z. B. das Haftverhalten auf Metalloberflächen, die Isoliereigenschaften von Kabelummantelungen sowie Klarheit und Wasserfestigkeit von Folien verschlechtert. Im Lebensmittelgebiet kommt der Anwesenheit extrahierbarer, oberflächenaktiver Substanzen in Kunststoffen erhebliche physiologische Bedeutung zu.

Aus hochmolekularen Substanzen können die Emulgatoren nur schlecht entfernt werden. Bei der Darstellung trockener Polymerisate durch Eindampfen der Latices auf Walzentrocknern oder in Sprühtrocknern werden die Emulgiermittel nicht abgetrennt. Die Fällung von Kunststofflatices mit Salzen und die Isolierung der Polymerisate führt zu emulgator-ärmeren, in der Regel aber nicht zu emulgator-freien Produkten. Extraktive Reinigungsoperationen mit großen Mengen Lösungsmitteln oder Umfällungen werden in der Regel technisch als wenig befriedigend angesehen.

Bei der Herstellung größerer Mengen Emulsionspolymerisat können überdies erhebliche Schwierigkeiten bei der Abwasserbeseitigung durch die oberflächenaktiven Ablagen entstehen.

Die quantitative und wirtschaftliche Entfernung von Emulgatoren aus Polymerisaten und die Vernichtung der oberflächenaktiven Stoffe sind somit von großem Interesse.

Man hat oft versucht, die Konstitution von Emulgatoren so zu wählen, daß einerseits befriedigende Emulgatoreigenschaften, andererseits jedoch ausreichende „Verträglichkeit“ in Kunststoffen gegeben ist.

Für Polymerisationen, bei denen die Emulgierung der Monomeren im alkalischen p_H -Bereich möglich ist, stellt die Verwendung von Seifen aus Fett- und Harzsäuren eine wertvolle Verfahrensvariante dar. Bei der Herstellung von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten brachten z. B. Harzseifen erhebliche Fortschritte gegenüber älteren Rezepturen. Nach beendeter Polymerisation läßt sich der Emulgatorcharakter durch Zugabe von Säuren praktisch aufheben. Es entsteht die freie Carbonsäure, die im Polymerisat verbleibt. Die Harzsäuren verbessern das Polymerisat.

Bei vielen Vinyl-Verbindungen sind die Harzseifen jedoch weniger erwünscht, sei es aus verfahrenstechnischen Gründen oder wegen der Qualität der Endprodukte.

Es wurde bereits vorgeschlagen¹⁾, spezielle Emulgatoren dadurch unwirksam zu machen, daß man sie durch Selbstzersetzung oder eine Behandlung mit Verbindungen mehrwertiger Metalle (z. B. Ca, Pb) oder mit organischen polyfunktionellen Verbindungen wasserunlöslich macht.

Nieder- und hochmolekulare Amine sollen hierfür besonders geeignet sein. Oft ist der Verbleib der unlöslichen Umsetzungsprodukte der Emulgatoren im Polymerisat aber unerwünscht. H. M. Hutchison²⁾ benutzte für die Styrol-Polymerisation Alkali- und Ammoniumsalze von Monoestern verschiedener Dicarbonsäuren und erwähnt hierbei die Möglichkeit der Emulgator-Spaltung durch Esterverseifung (Kochen mit Alkalien). Die Verwendung der hier genannten Emulgatoren dürfte sich jedoch auf den p_H -Bereich oberhalb 6 beschränken, da die oberflächenspannungs-erniedrigende Wirkung dieser seifenähnlichen Stoffe unterhalb p_H 6 stark absinkt.

II. Vorgeschlagene Emulgatortypen

Die in der Emulsionspolymerisation üblicherweise verwendeten Emulgatoren haben überwiegend hydrophobe Kohlenwasserstoff-Gerüste, z. B. Paraffinketten mit 12 bis 18 C-Atomen, die an eine oder mehrere relativ kurzkettige hydrophile Gruppen gebunden sind. Die chemische Bindung zwischen hydrophilem und hydrophobem Molekülteil ist meist ziemlich fest. Die Molekülsplaltung und damit die Vernichtung der oberflächenaktiven Eigenschaften kann somit nur schwierig erreicht werden.

Wir versuchten nun als spaltbare oder zerstörbare Emulgatoren Verbindungen mit folgenden Merkmalen auszuwählen:

- a) gute Emulgierwirkung für Monomere in einem möglichst breiten p_H -Bereich, besonders bei p_H -Werten unter 6.
- b) Keine oder eine möglichst geringe Beeinflussung der Polymerisation.
- c) Der Emulgator muß während der Polymerisation unzersetzt bleiben, sich jedoch nach beendeter Polymerisation möglichst einfach chemisch in Bruchstücke zerlegen lassen, die keine Emulgatoreigenschaften mehr besitzen.
- d) Das ionogene Bruchstück muß gut wasserlöslich und gut auswaschbar sein, der hydrophobe Rest des Emulgators soll gegen das Polymerisat indifferent sein.

¹⁾ DBP.-Anmeldung F 2183, 8 K, 1/08; FP. 1053909.

²⁾ USP. 2715116, DBP. 813457.

Da die Emulgatoren auch bei thermisch relativ empfindlichen Polymerisaten wie Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid brauchbar sein sollten, kam als weitere Forderung eine leichte Spaltbarkeit bereits bei mittleren Temperaturen, z. B. unter 60 bis 80 °C, hinzu.

Die an einen spaltbaren Emulgator zu stellenden Anforderungen werden von speziellen amphipathischen Verbindungen erfüllt, bei denen der hydrophobe Teil über eine Esterbindung in bestimmter Weise an den hydrophilen Rest gebunden ist³⁾. Nach der Methode der Esterspaltung lassen sich diese Moleküle dann einfach in zwei Komponenten zerlegen, die die geforderten Eigenschaften aufweisen.

In Tabelle 1 sind einige der geprüften Verbindungen zusammengestellt.

Typ	Formel	Bruchstücke nach Verseifung**)	
		hydrophober Rest	hydrophiler Rest
I	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$
II*)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{COO}^{(-)}$
III	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{(-)}$
IV	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$	$(-)\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{(-)}$
V	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{ONa})_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{(2-)}$

Tabelle 1. Konstitution der verseifbaren Emulgatoren

*) Der Emulgator II wurde von Prof. Dr. Orthner und Dr. Reuber zur Verfügung gestellt. — **) Die schematischen Formeln sollen nichts über den Dissoziationszustand der Ionen aussagen.

Mit Ausnahme des Emulgators I, der nur in 86-proz. Reinheit hergestellt wurde, waren alle anderen Produkte analysenrein (Elementaranalyse).

III. Charakterisierung

Zur Charakterisierung dieser Emulgatoren wurde mit dem Tensiometer nach Lecomte du Nouyui die Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration gemessen. Als Vergleich wurde ein Na-Alkylsulfonat ($\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$, Emulgator K 30 der Farbenfabriken Bayer) als ein Beispiel gebräuchlicher Emulgatoren für Polymerisationszwecke mitgemessen. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß das

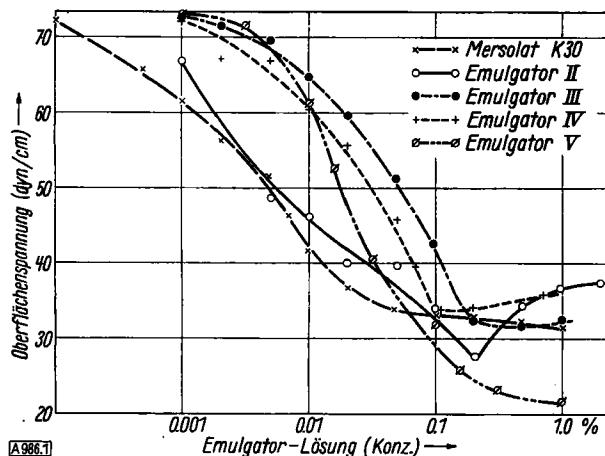


Abb. 1

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Emulgator-Lösung

Alkylsulfonat im Bereich kleiner Konzentrationen eine höhere Grenzflächenaktivität als die übrigen Emulgatoren besitzt. Im technisch interessanten Bereich von 0,1 bis 1 % weisen jedoch alle Emulgatoren etwa die gleiche Oberflächenspannungserniedrigung auf, woraus man schließen könnte, daß sie bezüglich ihrer Emulgierwirkung etwa gleich gut für Polymerisationszwecke geeignet sein müß-

ten. Lediglich der Emulgator V zeigt eine unerwartet starke Erniedrigung der Oberflächenspannung bis auf 21,6 dyn/cm.

Das Minimum bei Emulgator II bei etwa 0,5 % ist vermutlich mit einer geringfügigen Verunreinigung durch Laurylalkohol zu erklären⁴⁾, die in der Elementaranalyse nicht erfaßt werden konnte.

Die Tabellen 2 bis 7 zeigen einige Beispiele für die Spaltungsgeschwindigkeiten der untersuchten Emulgatoren, jeweils in 1-proz. wäßriger Lösung.

Die Zahlenwerte der Tabellen 2 bis 7 zeigen, daß allgemein die Verseifungsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet größer ist als im sauren. Man kann hier eine weitgehende Verseifung schon bei Zimmertemperatur erreichen. Bei der sauren Verseifung benötigt man etwas mehr Zeit bzw. höhere Temperaturen. Für die Emulgator-Typen III und

nHCl	°C	h für 50 % Umsatz
1,0	22,6	2,17
1,0	32,9	1,00
0,5	23,3	3,42
0,5	37,0	0,92
0,2	23,3	5,17
0,05	33,2	4,33
0,10	33,2	2,59
0,10	47,2	1,00

Tabelle 2
Saure Spaltung
von Emulgator III

nHCl	°C	h für 50 % Umsatz
1,0	22,6	1,6
1,0	32,9	1,2
0,5	37,0	4,8
0,5	23,3	> 48
0,2	23,3	> 48
0,1	33,2	≈ 35
0,1	47,2	10

Tabelle 3
Saure Verseifung
von Emulgator IV

3,7-proz. HCl, 41 °C	
nach 0,7 h	65 % unverseift
nach 22 h	54 % unverseift

Tabelle 4
Emulgator II, saure Verseifung

nNaOH	°C	h für 99 % Umsatz
0,1	20,6	1,3
0,1	30,5	1,2
0,1	40,4	0,85
0,05	20,6	4,4
0,20	20,6	0,8

Tabelle 5
Alkalische Verseifung
von Emulgator IV

nNaOH	°C	h für 99 % Umsatz
0,1	20,6	3,5
0,1	30,6	2,0
0,1	40,6	1,1
0,5	20,6	0,94
0,2	20,6	1,9
0,1	20,6	3,5
0,05	20,6	6,5

Tabelle 6
Alkalische Verseifung
von Emulgator III

0,1 nNaOH, Temp. + 1 °C			
min	1	9	13
% Umsatz	81	86	97

Tabelle 7
Alkalische Verseifung
von Emulgator II

IV z. B. wird man zweckmäßig 1 n HCl und etwa 50 °C wählen müssen (Tabellen 2 und 3). Die kationenaktiven Emulgatoren dagegen sind sauer sehr schwer verseifbar (Tabelle 4).

³⁾ Französische Patente Nr. 1 166 853; 1 174 844; 1 182 196; 1 185 487; 1 195 627; 1 198 047; 1 198 048.

⁴⁾ E. F. Williams u. Mitarb., J. Colloid Sci. 12, 452 [1957].

Für eine alkalische Spaltung reicht dagegen 0,1 n NaOH bei Zimmertemperatur aus, um eine genügend große Verseifungsgeschwindigkeit zu erzielen (Tabelle 5 und 6); sie zerfallen unter diesen Bedingungen fast momentan (Tabelle 7).

IV. Polymerisationsprodukte (hauptsächlich PVC), erhalten mit verseifbaren Emulgatoren

Es wurden verschiedenartige Homo- und Mischpolymerisate unter Verwendung spaltbarer Emulgatoren hergestellt. Als Monomere dienten u. a. Styrol, Butadien, Acrylester, Vinylester, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

An einigen Beispielen der Vinylchlorid-Emulsionspolymerisation sollen die Vorteile der Verwendung verseifbarer Emulgatoren dargestellt werden: Man polymerisierte im Edelstahl-Autoklaven mit 40 l Inhalt bei einem Phasenverhältnis wäßrige Flotte: Vinylchlorid wie 1,4 : 1. Als Katalysator dienten das Redoxsystem H_2O_2 /Rongalit oder $K_2S_2O_8$. Die Polymerisationstemperatur betrug 30 bzw. 50 °C. Die Konzentration an Emulgator war 1 % bezogen auf Monomeres. Es wurde eine sehr gute Latexbildung ohne jeden Belag oder Ansatz beobachtet.

Gespalten wurde der Emulgator nach der Polymerisation bei 50 °C mit HCl bei p_H 1 oder mit NaOH bei p_H 11 bis 12.

Der durch Zerstörung des Emulgators koagulierte Latex wurde anschließend bis zu neutraler Reaktion bzw. bis zur völligen Chlorid-Freiheit des Waschwassers gewaschen und das Polymerisat im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Sodann wurden die Produkte auf ihre Eigenschaften geprüft.

Zur Bestimmung der „Thermostabilität“ diente ein konventioneller praxisnaher Test: Walzen einer Mischung aus Polyvinylchlorid und Dioctylphthalat im Verhältnis 70 : 30 bei 175 °C unter Zugabe von 1,5 % (bezogen auf Polyvinylchlorid) eines Mischstabilisators (Cd/Ba-Stearat; BC 12 der Firma Ferro Chem.).

Polyvinylchlorid, welches mit den kationen-aktiven Emulgatoren I und II hergestellt worden war, zeigte auch nach Emulgatorspaltung in der Prüfung auf der Walze bei 175 °C sehr schlechte Thermostabilität und eine besondere Neigung zum Kleben an der Walze. Da bekannt ist, daß gewisse Amine und andere Stickstoff-Verbindungen die Thermostabilität des Polyvinylchlorids ungünstig beeinflussen, dürften Spuren an Emulgatorbruchstücken die Thermostabilität verschlechtern haben. Ungeklärt blieb zunächst die unangenehme Klebeneigung der Produkte auf der Walze, die handelsübliche Emulsionspolymerisate nicht zeigen.

Es konnte erwartet werden, daß stickstoff-freie Emulgator-Typen eine bessere Thermostabilität der Polymerisate ergäben. Überraschenderweise war dies zunächst nicht der Fall; die Thermostabilitäten von Polymerisaten, hergestellt mit Emulgator III, betrugen nach der Emulgatorspaltung nur maximal 20 min und zeigten ebenfalls frühzeitiges Kleben auf der Walze. Beim Übergang vom Katalysatorsystem H_2O_2 -Rongalit auf $K_2S_2O_8$ konnte die Thermostabilität (unter gleichen Bedingungen geprüft) von 20 auf 40 min erhöht werden, nicht jedoch wurde das Kleben der Produkte auf der Walze wesentlich vermindert.

Es traten wesentliche Unterschiede in der Thermostabilität der Produkte auf, je nachdem ob die Emulgatoren sauer oder alkalisch zerstört worden waren. Während alkalisch aufgearbeitete Produkte Thermostabilitäten von 20 bis 40 min aufwiesen, zeigten HCl-sauer aufgearbeitete Produkte bereits beim Trocknen bei 50 °C eine deutliche Verfärbung und Thermostabilitäten von nur etwa einer Minute.

Da ein sehr geringer Einbau des Emulgators in das Polymerisat nicht auszuschließen ist^{b)} und eine die Thermo-

stabilität stark mindernde Wirkung freier Sulfosäuren auf Polyvinylchlorid bereits bekannt war, wurde vermutet, daß auch hier die schlechte Thermostabilität sauer aufgearbeiteter Produkte durch die Anwesenheit freier Sulfogruppen erklärt werden könnte. Einen Beweis für diese Vermutung sehen wir darin, daß eine schwach alkalische Nachbehandlung des sauer aufgearbeiteten Latex die Thermostabilität des Polymerisates auf 20–40 min erhöht. HCl-Behandlung von Polymerisat, das mit Emulgator K 30 hergestellt wurde, zeigt ebenfalls Verfärbung beim Trocknen. Alkali bzw. Erdalkalisalze von Sulfosäuren zeigen bekanntlich die die Thermostabilität vermindern Eigenschaft der freien Sulfosäuren nicht.

Erfahrungsgemäß kann das Kleben auf der Walze durch Zusatz von Gleitmitteln verhindert oder reduziert werden. Bei diesen Hilfsstoffen handelt es sich meist um Verbindungen mit längeren Paraffin-Resten, z. B. Ester von Montansäuren. Auch bei unseren Polymerisaten besteht ein Zusammenhang zwischen Klebebeginn und Gleitmittelmenge, wie Tabelle 8 zeigt.

% Hoechst- Wachs E*)	Thermostabi- lität in min; 175 °C; 1,5 % BC 12 u. 30 % Weichmacher DOP	Klebe- beginn auf Walze min
—	40	26
1	45	37
2	55	—
—	25	17
2	> 60	> 60
—	40	34
1	> 60	> 60

Tabelle 8
Klebebeginn und Gleitmittelmenge, Emulgator III

*) Handelsprodukt der Farbwerke Hoechst.

Wie ferner aus der Tabelle 8 zu ersehen ist, ist die Thermostabilität der Produkte umso geringer, je frühzeitiger ein Kleben auftritt. Andererseits kann durch Zusatz von Wachs die Thermostabilität verbessert und das Kleben zeitlich hinausgezögert werden.

Wir vermuten daher, daß die schlechten Eigenschaften der Polymerisate mit ihrem geringen Gehalt an Fremdstoffen (Emulgator, Katalysator und dgl.) in Zusammenhang stehen.

Wie ein Vergleich der Asche und der Natrium-Gehalte zwischen einem handelsüblichen Emulsionsprodukt, das auf Grund seiner Aufarbeitung durch Sprühtrocknung die

Polymerisat	Sulfat-Asche	Na-Gehalt %
Emulsions-PVC/Handelsware	0,62	0,32
Versuch-Nr. 23	< 0,1	0,059
24	< 0,1	0,013
31	< 0,1	0,018
32	< 0,1	0,017

Tabelle 9. Analyse von Reaktionsprodukten

gesamten Reaktionszuschläge, insbes. die Emulgatoren enthält, und den mit spaltbaren Emulgatoren hergestellten Polymerisaten zeigt (Tabelle 9), enthalten letztere wesentlich weniger Fremdstoffen als handelsübliches Emulsions-PVC (E-PVC). E-PVC handelsüblicher Qualität zeigt jedoch kein Kleben auf der Walze und bei Verwendung geeigneter Stabilisatoren gute Thermostabilität, woraus zu schließen ist, daß große Reinheit eines Polymerisates nicht unbedingt auch eine gute Thermostabilität zur Folge haben muß.

^{b)} B. Jacobi, diese Ztschr. 64, 539 [1952]. G. Bier u. H. Krämer, Kunststoffe 46, 498 [1956].

Bei einer Nachbehandlung eines mit dem spaltbaren Emulgator III hergestellten Polymerisats mit einer 0,5-proz. Lösung eines handelsüblichen Alkylsulfonates (Emulgator K 30) oder mit einer 1-proz. Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol N 50/88 (W.Z. Farbwerke Hoechst)), wird nämlich auch hier das Kleben auf der Walze vermieden und werden Thermostabilitäten von >60 min erhalten.

Umgekehrt kann man bei einem mit Emulgator K 30 polymerisierten Produkt durch intensives Auswaschen des Emulgators aus dem Polymerisat die gleichen Klebeeigenschaften und eine geringe Thermostabilität hervorrufen, wie sie bei Verwendung des spaltbaren Emulgators III beobachtet werden können.

Bei der Polymerisation mit dem spaltbaren Emulgator IV jedoch, welcher als hydrophoben Rest den wasserunlöslichen Laurylalkohol enthält, der nach der Spaltung des Emulgators im Polymerisat als Gleitmittel verbleibt, erhält man ohne Wachsugabe Thermostabilitäten von >60 min, wie sie allgemein von handelsüblichem Polyvinylchlorid gefordert werden. Auch wird kein Kleben auf der Walze beobachtet. Diese guten Eigenschaften sind offensichtlich dem im Polymerisat verbliebenen Laurylalkohol zuzuschreiben.

Ein besonderer Vorteil bei der Verwendung des Emulgators IV liegt darin, daß die Polymerisate eine Transparenz aufweisen, wie sie bisher nur von Suspensionspolymerisaten bekannt ist. Man erhält z. B. Preßplatten, die glasklar erscheinen, während unter gleichen Bedingungen

Herstellung von bei Zimmertemperatur relativ dünnflüssigen Polyvinylchlorid-Weichmacher-Mischungen.

Vielfach wird angenommen, daß die Emulgatorbedeckung der Teilchen für die Verhinderung des Eindringens des Weichmachers in das Polyvinylchlorid-Teilchen bei Zimmertemperatur mit verantwortlich ist. Es war daher etwas überraschend, daß auch unsere praktisch emulgatorfreien Polymerisate Verpastbarkeit zeigten. Möglicherweise spielt der Laurylalkohol (bzw. die Laurinsäure) eine ähnliche Rolle wie übliche Emulgatoren.

Der Emulgator V ist ebenfalls ein ausgezeichneter Emulgator für die Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid. Obwohl er in alkalischen Medium sehr leicht spaltbar ist, konnte aus den Latices unserer Versuche auch nach vollständiger Zerstörung des Emulgators unter üblichen Bedingungen kein grobkörniges Koagulat gewonnen werden. Der Emulgator wird offenbar während der Polymerisation in stärkerem Maße durch Kettenübertragung in das Polymerisat eingebaut, so daß die Makromoleküle selbst hydrophile Gruppen enthalten und sich der Latex nur mit großen Salzmenngen bei erhöhten Temperaturen koagulieren läßt. Der Emulgator V ist daher als spaltbarer Emulgator in diesem Fall weniger geeignet.

V. Lackprodukte auf Vinylchlorid-Polymerisationsbasis

Am Beispiel der Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisate lassen sich die Vorteile spaltbarer Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation erläutern.

Bisher spielen auf diesem Sektor die in Lösungsmitteln wie Aceton, Kohlenwasserstoffen usw. hergestellten Polymerisate (besonders in den USA) eine hervorragende Rolle. Für die Lackverwendung ergeben sich einige hochwertige Eigenschaften, die offenbar von ähnlichen Produkten, nach wäßrigem Verfahren hergestellt, nicht erreicht wurden. Andererseits ist eine Polymerisation in wäßrigem System billiger als ein Verfahren, welches organische Lösungsmittel benutzt.

Die nach der bekannten Suspensionspolymerisationsmethode erhaltenen Mischpolymerisate, bei denen Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Gelatine usw. verwendet werden, befriedigen meist nicht bezüglich Löslichkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit. Die nach der üblichen Emulsionspolymerisations-

Produkt	Emulgator	tg δ 10 ⁶ HZ 20 °C	Isolationswiderstand $\Omega \cdot \text{cm}$		Durchschlags- spannung KV/mm am Kabel	Leitfähigkeit des wäßr. Auszeuges in $\mu \text{ S}^*)$
			20 °C	60 °C		
Suspensions-PVC ...	—	160·10 ⁻⁴	10 ¹² —10 ¹³	10 ¹⁰ —10 ¹¹	25—40	5—30
Emulsionspolymerisat d. Sprühtrocknung aufgearbeitet	Alkylsul- fonat	180·10 ⁻⁴	10 ¹² —10 ¹³	10 ⁹ —10 ¹⁰	25—40	>1000
Op. 26	III	40·10 ⁻⁴	4,1·10 ¹⁴	7,0·10 ¹²	50	8—30
Op. 28	III			2,5·10 ¹³		
Op. 51	IV			4,4·10 ¹¹		
Op. 52	IV			7,0·10 ¹¹		
Op. 56	III			1,0·10 ¹²		
Op. 58	IV			1,0·10 ¹²		
Op. 60	IV			5,8·10 ¹²		

Tabelle 10. Isoliereigenschaften

*) 25 g Pulver mit 250 ml Leitfähigkeitswasser 15 min gekocht; Messung bei 10³ HZ.

hergestellte Preßplatten eines handelsüblichen emulgatorhaltigen Emulsions-Polyvinylchlorids mehr oder weniger opak sind.

Wegen der weitgehenden Abwesenheit von ionogenen Substanzen in den mit spaltbaren Emulgatoren hergestellten Polymerisaten besitzen diese sehr gute elektrische Eigenschaften.

Die Meßwerte in Tabelle 10 zeigen die Isoliereigenschaften der mit spaltbaren Emulgatoren hergestellten Emulsionspolymerisate. Sie sind von ähnlicher Größenordnung wie bei Suspensionspolymerisaten und wesentlich besser als die von handelsüblichen Emulsionspolymerisaten, die die gesamten Zuschläge enthalten.

Wir haben ferner „Saatpolymerisationen“^(*) ausgeführt und dabei die interessante Feststellung gemacht, daß die Polymerisate auch nach der Verseifung des Emulgators verpastbar waren.

Unter Saatpolymerisation versteht man ein spezielles Polymerisationsverfahren, bei dem größere Latexteilchen als bei üblicher Emulsionspolymerisation erhalten werden. Bei Polyvinylchlorid kann man nach dieser Methode Teilchengrößen von 0,1 bis einigen μ erzeugen. Saatpolymerisate eignen sich u. a. wegen der geringen spezifischen Oberfläche zur Herstellung von „Pasten“, d. h. zur

*) EP. 627265 (B. F. Goodrich), EP. 738532 (U. S. Rubber Co.).

Eigenschaft:	hergestellt durch:		
	Suspensions- Polymerisation	Emulsions- Polymerisation	Emulsions- polymerisation mit zerstör- baren Emul- gatoren
Lichtbeständigk.	+	—	+
Aussehen d. Lsg. in Aceton od. Äthylacetat	—	+	+
Lösegeschw.	—	+	+
Wasserfestigk. d. Filme, Filmeigen- schaften	+	—	+
Haftfestigk. auf Alu-Folie*)	+	—	+

Tabelle 11

Eigenschaften einiger Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisate (87 % Vinylchlorid, 13 % Vinylacetat; die vergleichende Darstellung erhebt keinen Anspruch auf umfassende und quantitative Gültigkeit. Es sollen lediglich typische Unterschiede verdeutlicht werden, + = gut, — = schlecht. — Die Produkte wurden in der Anwendungstechnischen Abt. der Farbwerke Hoechst ausgeprüft

*) Bei Verwendung der 2-er Mischpolymerisate in Kombination mit dem 3-er Mischpolymerisat der Tabelle 12 soll dessen Haftfestigkeit auf Metallen erhalten bleiben.

Methode erhaltenen Produkte zeigen diese Nachteile der Suspensionsprodukte nicht. Emulgatorreste verschlechtern jedoch gewisse lacktechnischen Eigenschaften wie Wasser- und Chemikalienbeständigkeit, Haftvermögen auf Metalloberflächen u.a.m.

Aus den Tabellen 11 und 12 läßt sich entnehmen, daß Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisate mit verbesserten Eigenschaften mit Hilfe spaltbarer Emulgatoren hergestellt werden können.

Eigenschaft	hergestellt durch:		
	Suspensionspolymerisation	Emulsionspolymerisation	Emulsionspolymerisation mit verseifbarem Emulgator
Trennfestigkeit auf Alu-Folie	entfällt*)	—	+
Lichtstabilität . . .	entfällt*)	+	+
Lösung in Aceton oder Äthylacetat	entfällt*)	+	+
Wasserfestigkeit der Filme	entfällt*)	—	+

Tabelle 12

Eigenschaften einiger Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäure-Mischpolymerisate. (Die vergleichende Darstellung erhebt keinen Anspruch auf umfassende und quantitative Gültigkeit. Es sollen lediglich typische Unterschiede verdeutlicht werden; + = gut, — = schlecht).

*) Einbau freier Maleinsäure nach der Methode der wäßrigen Suspensionspolymerisation sehr schwierig.

Das besondere Merkmal der carboxylgruppen-haltigen Mischpolymerisate, die unter Verwendung von verseifbaren Emulgatoren erhalten werden, ist die ausgezeichnete Haftung auf Metalloberflächen wie Al-Folien. Sie bleibt auch erhalten, wenn man Mischpolymerisate der Tabelle 11 über Emulsionspolymerisation mit verseifbaren Emulgatoren hergestellt, zumischt.

VI. Waschoperation mit verseifbaren Emulgatoren

Bei der Herstellung von Kunststoffen können oberflächenaktive Substanzen auch außerhalb der Emulsionspolymerisation eine große Rolle spielen. Soll etwa ein hydrophobes Polymerisat aus irgendwelchen Gründen mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung behandelt werden, wird eine Wäsche mit oberflächenaktiven Substanzen zwecks besserer Benetzung angezeigt sein. In welcher Weise spaltbare Emulgatoren in derartigen Verfahrensschritten vorteilhaft angewendet werden können, sei am Beispiel des Niederdruck-Polyäthylens nach Ziegler verdeutlicht³⁾ (F.P. 1185487).

Nach der eigentlichen Polymerisation liegt ein heterogenes Phasensystem aus Polyäthylen, Katalysatorresten und Lösungsmittel (z. B. Kohlenwasserstoff) vor. Es wurden vor der Abtreibung des Lösungsmittels (Wasserdampfdestillation) zur besseren Benetzung des Polymerisates einerseits als Emulgator ein oxäthyliertes Nonylphenol, andererseits das Hydrochlorid des Betainyl-laurylestere, in vergleichbaren Mengen zugegeben.

Während im ersten Fall das oxäthylierte Phenol stark von Polyäthylen adsorbiert wird, konnte im letzteren Fall nach Einschaltung einer Verseifung ein Produkt von wesentlich größerer Reinheit erhalten werden. Die Werte der dielektrischen Verlustwinkel zeigen z. B. folgenden Unterschied:

	tg δ bei 2,8 MHz
Niederdruck-Polyäthylen behandelt mit oxäthyliertem Nonylphenol	$15 \cdot 10^{-4}$
mit verseifbarem Emulgator	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Eingegangen am 21. August 1959 [A 986]

Ermittlung der mittleren Radikalkonzentration pro Latexteilchen bei der Emulsionspolymerisation

Von Dr. H. GERRENS

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Es wird eine Methode angegeben, die bei der Emulsionspolymerisation die Bestimmung der mittleren Radikalkonzentration pro Latexteilchen \bar{n} ermöglicht. Sie besteht darin, daß man nach Konstantwerden von Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_B und Teilchenzahl N die Initiatorkonzentration c_{Kac} um einen definierten Faktor erhöht und das dadurch verursachte Ansteigen von v_B dilatometrisch bestimmt. Nach der von Stockmayer angegebenen exakten Lösung der Stationaritätsgleichung der Emulsionspolymerisation kann man daraus \bar{n} berechnen. Damit wird die Berechnung von Wachstumskonstante k_w und Abbruchkonstante k_a auch in den Fällen möglich, in denen der Idealfall $\bar{n} = 1/2$ der Smith-Ewart-Theorie nicht gilt. Die Methode wird am Modell der Emulsionspolymerisation von Vinyltoluol erprobt und liefert mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

Einleitung

Bei der Emulsionspolymerisation besteht die Reaktionsmischung im einfachsten Fall aus Wasser, einem wenig wasserlöslichen Monomeren, einem Emulgator und einem wasserlöslichen, beim Zerfall Radikale liefernden Initiator. Nach der heute allgemein anerkannten Theorie^{1,2)} werden in den ersten 10–20% Umsatz aus den Emulgatormicellen die Latexteilchen gebildet, Kugeln mit Durchmesser in der Größenordnung 10^{-5} cm, die aus Polymerisat bestehen, in dem Monomeres gelöst ist. Ihre Anzahl N pro cm^3 Emulsion*) bleibt nach Beendigung der

Teilchenbildungsperiode (Verschwinden der Micellen) konstant; sie ist mit ca. 10^{14} um mehrere Größenordnungen höher als die Zahl der aus der ursprünglichen Emulsion noch vorhandenen Monomerentröpfchen, die etwa 10^{10} beträgt. Ein in der wäßrigen Phase gebildetes Radikal wird also sehr viel häufiger in ein Latexteilchen eintreten als in ein Monomerentröpfchen. Die Polymerisation verläuft daher praktisch nur in den Latexteilchen, in die aus den Monomerentröpfchen durch Diffusion über die wäßrige Phase laufend Monomeres nachgeliefert wird. Die Monomeren-Konzentration in den Latexteilchen und die Polymerisationsgeschwindigkeit bleiben nach beendeter Teilchenbildung solange konstant, bis die Monomerentröpfchen aufgebraucht sind.

wäßrige Phase + Volumen Latexteilchen, in den Formeln entsprechend gekennzeichnet durch $cm^3 = cm^3_w + cm^3_L$.

¹⁾ H. Fikentscher, diese Ztschr. 51, 433 [1938].

²⁾ W. D. Harkins, J. Amer. chem. Soc. 69, 1428 [1947]; J. Polymer Sci. 5, 217 [1950].

*) Im folgenden wird unter Volumen Emulsion das Gesamtvolumen des Systems verstanden. Es gilt: Volumen Emulsion = Volumen