

Emulsionspolymerisation und Kunststoff-Latices

Von Dr. HANS FIKENTSCHER, Dr. HEINZ GERRENS und Dr. HELMUT SCHULLER

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Bei der Emulsionspolymerisation mit Emulgatoren startet die Reaktion in der wäßrigen Phase, verläuft anfangs vorwiegend in den Emulgatormicellen, später in den entstandenen Latexteilchen. Größe und Größenverteilung der Latexteilchen lassen sich durch die Reaktionsbedingungen und die Polymerisationstechnik beeinflussen. Die Stabilität der Kunststoff-Latices hängt vor allem von der Teilchenladung, der Art der Schutzkolloide und den Eigenschaften der Solvathülle ab.

Einleitung

Die Anfänge der Emulsionspolymerisation gehen auf die Zeit vor dem ersten Weltkrieg zurück. Damals arbeiteten F. Hofmann und Mitarbeiter über die Wärmepolymerisation von Isopren¹⁾. Um die physiologischen Bedingungen bei der Kautschuksynthese in der Pflanze nachzuahmen, wurden Isopren oder Butadien und seine Derivate auch in Gegenwart von Wasser und organischen Schutzkolloiden wie Eiweiß, Stärke, Gelatine oder Blutserum erwärmt. Polymerisationsinitiatoren waren noch nicht bekannt, die Polymerisationen dürften unter dem Einfluß mehr oder weniger zufällig mit Luftsauerstoff gebildeter Peroxyde verlaufen sein und dauerten Tage bis Monate²⁾. 1926 wurden die Arbeiten über die Emulsionspolymerisation der Diene wieder aufgenommen. Durch Verwendung von Seifen wie Oleaten, Abietinaten, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten als Emulgiermittel wurden stabile Latices erhalten. Durch Zusatz von wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren wie Wasserstoffperoxyd, Persulfaten und Perboraten konnte man die Polymerisation wesentlich beschleunigen. Auch diese Arbeiten wurden in wissenschaftlichen Laboratorien der chemischen Industrie ausgeführt und in Patenten veröffentlicht³⁻⁶⁾. Als besonderen Vorteil der Emulsionspolymerisation erkannte man die Möglichkeit, mit großer Reaktionsgeschwindigkeit zu polymerisieren, dennoch hohe Molekulargewichte zu erzielen und wegen der guten Wärmeabfuhr durch die wäßrige Phase die Reaktion leicht isotherm halten zu können. Außerdem kann man nach Beendigung der Polymerisation die restlichen Monomeren leicht durch Wasserdampfdestillation (sog. „Dämpfen“) entfernen. Daher wurde die Emulsionspolymerisation anschließend auch zur Herstellung vieler Kunststoffdispersionen angewandt, die zum Teil als Kunststoff-Latices verwendet und zum Teil auf feste Kunststoffe weiterverarbeitet wurden. Als Monomere wurden allein oder in Mischung eingesetzt: Styrol und Vinylketone⁷⁾, Acrylester, Methacrylester und Acrylnitril⁸⁾, Vinyläther⁹⁾, Vinylchlorid¹⁰⁾, Vinylester¹¹⁾, Vinylidenchlorid¹²⁾ und Äthylen¹³⁾.

Die direkte Verwendung von Kunststoff-Latices wurde zum ersten Male bei den Polyacrylestern zur Ausrüstung

von Leder technisch ausgewertet¹⁴⁾ und anschließend durch Variation der Monomeren, durch Mischpolymerisation und durch Einsatz neuer Hilfsstoffe systematisch für Klebstoff, Kunstleder, Anstriche und Beschichtungen ausgebaut.

Emulsionspolymerisation

1. Qualitative Theorie der Emulsionspolymerisation

Die ersten Arbeiten beschäftigten sich mit dem Ort der Polymerisation, den Staudinger und Frost¹⁵⁾ an der Grenzfläche der Monomertröpfchen vermuteten. Dagegen führte die Beschäftigung mit der Emulsionspolymerisation der in Wasser zu einigen Prozent löslichen Monomeren Acrylsäuremethylester und -äthylester, Acrylnitril, Vinylchlorid und Vinylacetat im Hauptlaboratorium in Ludwigshafen zu der Erkenntnis, daß das Monomere nicht in den emulgierten Tröpfchen, sondern in der wäßrigen Phase (in Wasser gelöst, gegebenenfalls in Seifenmicellen solubilisiert und später in den Latexteilchen gelöst) polymerisiert¹⁶⁾. Das Monomere in der wäßrigen Phase ergänzt sich so lange aus den Monomerentröpfchen, als solche noch vorhanden sind¹⁷⁾. In diesem Bereich der Sättigungskonzentration sind Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (d.h. die pro Zeiteinheit gebildete Menge Polymeres) und Polymerisationsgrad (K-Wert) des gebildeten Polymeren konstant¹⁸⁾. Die gebildeten Latexteilchen nehmen ihrerseits Monomeres auf, je nach der Löslichkeit des Monomeren im Polymeren. Sobald der Vorrat an freien Monomeren in den ursprünglichen Monomerentröpfchen verbraucht ist und die Monomerenkonzentration unter die Sättigungskonzentration fällt (Verarmungsphase), geht die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zurück, und der Polymerisationsgrad fällt¹⁹⁾.

Durch Zusatz von Emulgiermitteln wird die Menge an Monomerem in der wäßrigen Phase über die molekular gelöste Menge hinaus erhöht¹⁸⁾. Diese Beobachtung wurde auf Grund der Arbeiten von Hartley²⁰⁾ und McBain²¹⁾ in dem Sinne gedeutet, daß sich das Monomere zusätzlich in den Micellen des Emulgiermittels löst („solubilisiert“)²²⁾.

Diese Theorie, die sogenannte „Lösungstheorie der Emulsionspolymerisation“¹⁶⁾, wird durch folgenden Versuch veranschaulicht: Man löst z. B. 5 % Acrylsäuremethylester in destilliertem Wasser (die Sättigungskonzentration beträgt 6 % bei 20 °C), fügt etwas Kaliumpersulfat hinzu und polymerisiert durch Erwärmen. Die ursprünglich klare Lösung wird zunächst bläulich-durchscheinend trüb (sehr kleine Latexteilchen) und geht anschließend in eine weiße Milch mit ziemlich großen Latexteilchen über. Dieser seifenfreie Latex ist im allgemeinen wenig stabil. Führt man den gleichen Versuch in Gegenwart eines Emulgators aus, so verläuft

¹⁾ F. Hofmann u. Coutelle, DRP 250 690 (1909) (Farbenfabriken Bayer).

²⁾ K. Gottlob, DRP 254 672, 255 129 (1912), AP 1 149 577 (1913) (Farbenfabriken Bayer).

³⁾ A. T. Maximoff, AP 1910 846, 1910 847 (1926) (Nauvattuck Chem. Co.).

⁴⁾ M. Luther u. C. Heuck, DRP 558 890 (1927) (I.G. Farbenind.).

⁵⁾ W. Bock u. E. Tschunkur, DRP 511 145 (1927) (I.G. Farbenind.).

⁶⁾ R. P. Dinsmore, AP 1 732 795 (1927) (Goodyear).

⁷⁾ K. Meisenburg, DRP 568 907, 573 648 (1928) (I.G. Farbenind.).

⁸⁾ H. Fikentscher u. C. Heuck, DRP 654 989 (1930) (I.G. Farbenind.).

⁹⁾ H. Fikentscher, DRP 634 408 (1930) (I.G. Farbenind.).

¹⁰⁾ H. Mark, H. Fikentscher, J. Hengstenberg u. G. v. Susich, AP 2068 424 (1932).

¹¹⁾ W. Starck u. H. Freudenberger, DRP 727 955 (1934) (I.G. Farbenind.).

¹²⁾ H. Hopff u. C. Rautenstrauch, Makromolekulare Chem. 6, 39 [1951].

¹³⁾ H. Hopff, C. Rautenstrauch u. S. Goebel, DRP 737 960 (1938) (I.G. Farbenind.).

¹⁴⁾ E. Scharf u. H. Fikentscher, DRP 615 219 (1931) (I.G. Farbenind.).

¹⁵⁾ H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2351 [1935].

¹⁶⁾ H. Fikentscher, Angew. Chem. 51, 433 [1938].

¹⁷⁾ H. Fikentscher u. W. Franke, IG-Bericht v. 12. 11. 1936.

¹⁸⁾ H. Fikentscher u. G. Hagen, IG-Berichte v. 9. 2. 1938, 19. 4. 1938, 7. 2. 1939.

¹⁹⁾ K. Herrle, IG-Bericht v. 29. 7. 1944.

²⁰⁾ G. W. Hartley: Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts, Hermann et Cie., Paris 1936; Wetting and Detergency, Harvey, London 1937.

²¹⁾ M. E. L. McBain u. E. Hutchinson: Solubilization and Related Phenomena, Academic Press, New York 1955.

²²⁾ J. Hengstenberg, IG-Berichte v. 22. 2. 1938, 26. 2. 1938.

er ganz ähnlich. Man erhält jedoch einen stabilen Latex mit kleineren Teilchen, die Durchmesser von etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm haben.

Man wird somit alle die Reaktionen als Emulsionspolymerisation bezeichnen, bei denen das Monomere in wäßriger Phase emulgiert wird, die eigentliche Polymerisation jedoch nicht in den Monomertröpfchen, sondern in der wäßrigen Phase (Emulgatormicellen und/oder echt gelöstes Monomeres) erfolgt, und bei denen zum Schluß eine wäßrige Dispersion des Polymeren vorliegt, in der die Latexteilchen wesentlich kleiner sind als die ursprünglichen Monomertröpfchen.

Während des zweiten Weltkrieges arbeitete in den USA eine Arbeitsgruppe über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation und gelangte unabhängig zu den gleichen Ergebnissen, die ab 1947 besonders von Harkins²³⁾ veröffentlicht wurden. Weitere Arbeitskreise erhielten offenbar ebenfalls unabhängig ähnliche Ergebnisse^{24, 25)}.

Am besten untersucht ist die Emulsionspolymerisation schwer löslicher Monomere (z. B. Styrol). Sie ergibt etwa das folgende Bild: Es liegt ein System aus Wasser, einem wenig wasserlöslichen Monomeren, einem Emulgator und einem wasserlöslichen, beim Zerfall Radikale liefernden Initiator vor (Abb. 1). Der Emulgator, der stets in Konzentrationen oberhalb der kritischen Micellkonzentration verwendet wird, bildet Micellen. In den Micellen wird Monomeres gelöst (solubilisiert), das durch Diffusion über die echte Lösung in Wasser aus den emulgierten Monomertröpfchen geliefert wird. Durch Zerfall des Initiators in der wäßrigen Phase entstehen Radikale, die unter Umständen

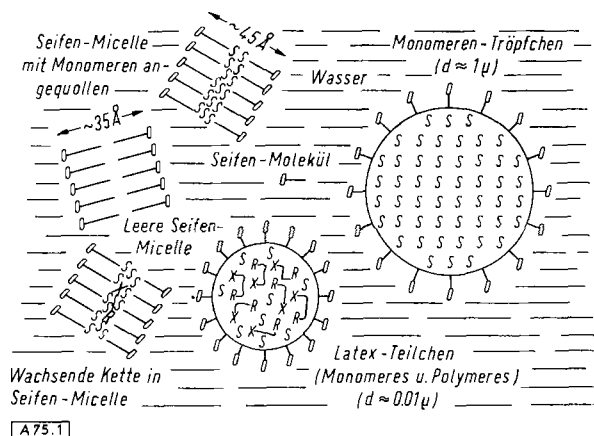


Abb. 1. Schema der Emulsionspolymerisation von Styrol. S = monomeres Styrol, X = Polymerkette, R = Radikalrest als Endgruppe, —O = hydrophiler Teil des Seifenmoleküls

mit einem oder mehreren echt gelösten Monomermolekülen reagieren. Trifft ein wachsendes Radikal auf eine mit Monomeren beladene Micelle, so setzt sich in ihr die Polymerisation fort. Bei den üblichen Ansätzen sind im cm^3 Emulsion ungefähr 10^{10} Monomertröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. $3 \cdot 10^{-4}$ cm und 10^{13} Micellen aus je etwa 100 Emulgatormolekülen vorhanden. Ein in Wasser gebildetes Radikal trifft also sehr viel häufiger auf eine mit Monomeren gefüllte Micelle als auf ein Monomertröpfchen. Die Polymerisation findet deshalb praktisch nur in den Micellen statt und verbraucht dort Monomeres, das durch Diffusion über die wäßrige Phase aus den Monomertröpfchen nachgeliefert wird. Die Micellen schwellen durch das gebildete Polymere an und gehen allmählich in kugelförmige Polymerteilchen (Latexteilchen) über, in denen ebenfalls

Monomeres gelöst ist. Die Latexteilchen haben Durchmesser von etwa 10^{-5} cm, entsprechend ungefähr 10^{14} Teilchen im cm^3 . Die großen Monomertröpfchen werden im Lauf der Polymerisation durch kleine Latexteilchen ersetzt, also sinkt der mittlere Teilchendurchmesser des Systems. Im gleichen Maße vergrößert sich die Gesamtoberfläche der Teilchen, und daher kann an ihr immer mehr Emulgator adsorbiert werden. Die Konzentration des noch freien Emulgators sinkt so schließlich unter die kritische Micellkonzentration, und die Micellen verschwinden vollständig.

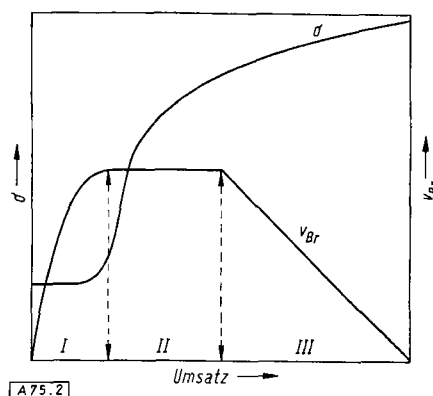


Abb. 2 Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit vom Umsatz

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ und der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} vom Umsatz schematisch dargestellt. Das Verschwinden der Micellen gibt sich durch Ansteigen der Oberflächenspannung (bei den üblichen Ansätzen bei ca. 10 bis 20 % Umsatz) zu erkennen. Dieses Ansteigen der Oberflächenspannung wurde bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid zuerst im IG-Werk Schkopau von B. Jacobi und R. Meyer beobachtet und gedeutet²⁶⁾. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit steigt etwa bis zum Verschwinden der Micellen an (Bereich I: Teilchenbildungsperiode) und bleibt dann konstant (0. Ordnung in bezug auf Monomeres), weil keine neuen Latexteilchen mehr gebildet werden und die Diffusion aus den Monomertröpfchen über die wäßrige Phase die Monomerenkonzentration $[M]$ in den Latexteilchen konstant hält (Bereich II: Periode 0. Ordnung). Im Verlauf der Polymerisation werden die Monomertröpfchen allmählich aufgebraucht, bis sie ebenfalls verschwinden. Alles noch vorhandene Monomere befindet sich dann in den Latexteilchen, und die Reaktion läuft nun nach der 1. Ordnung in bezug auf Monomeres weiter (Bereich III: Periode 1. Ordnung, Verarmungsphase).

Diese Theorie ist heute allgemein anerkannt (zusammenfassende Darstellungen vgl. ^{27, 28)}). Über die Kinetik der Emulsionspolymerisation macht sie nur qualitative Angaben.

2. Quantitative Theorie

a) Theorie von Smith und Ewart

Diese qualitativen Vorstellungen wurden erst von Smith und Ewart²⁹⁾ sowie Haward³⁰⁾ konsequent durchgerechnet. Man geht von der Voraussetzung aus, daß die Polymerisation mit freien Radikalen in den Latexteilchen den üblichen kinetischen Gesetzen der radikalischen Polymerisation in Substanz oder in Lösung gehorcht. Abweichungen von diesen Gesetzen kommen nur dadurch zustande, daß die Emulsionspolymerisation nicht in einer zusammenhängenden Phase abläuft, sondern in vielen getrennten Reaktionsorten (den einzelnen Micellen und später den Latexteilchen).

²⁶⁾ B. Jacobi, Angew. Chem. 64, 539 [1952].

²⁷⁾ F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. J. Medalia u. E. J. Meehan: Emulsion Polymerization, Interscience Publ. Inc., New York-London 1955.

²⁸⁾ W. D. Harkins: The Physical Chemistry of Surface Films, Reinhold Publ. Corp., New York 1952.

²⁹⁾ W. V. Smith u. R. H. Ewart, J. chem. Physics 16, 592 [1948].

³⁰⁾ R. N. Haward, J. Polymer Sci. 4, 273 [1949].

Eine konstante Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} , wie sie in der Periode 0. Ordnung auftritt, wird bei der Emulsionspolymerisation dann erreicht, wenn außer der Monomerenkonzentration $[M]$ und der Teilchenzahl N auch die Anzahl N_n an Latexteilchen im cm^3 , die gerade n aktive Radikale enthalten, konstant ist. Diese Stationaritätsbedingung ist dann erfüllt, wenn die Reaktionen, die zum Entstehen von Latexteilchen mit n freien Radikalen führen (Eintritt eines Radikals in ein Latexteilchen mit $(n-1)$ Radikalen, Radikalausstritt aus einem Latexteilchen mit $(n+1)$ Radikalen, Abbruch zwischen zwei Radikalen in einem Teilchen mit $(n+2)$ Radikalen) gerade den Reaktionen die Waage halten, die ihr Verschwinden bewirken (Eintritt, Austritt oder Abbruch in einem Latexteilchen mit n Radikalen).

Smith und Ewart haben neben zwei weniger wichtigen Grenzfällen mit einer mittleren Radikalkonzentration pro Latexteilchen von $\bar{n} \ll 1$ und $\bar{n} \gg 1$ einen Fall mit $\bar{n} = \frac{1}{2}$ berechnet. Tritt ein Radikal in ein Latexteilchen ein, so startet es dort die Polymerisation. Beim Eintritt eines zweiten Radikals in das gleiche Latexteilchen reagiert dieses mit dem wachsenden Polymeren und bricht die Reaktionskette ab. Es soll nun bei vernachlässigbarer Austrittsgeschwindigkeit die Abbruchgeschwindigkeit sehr viel größer sein als die Eintrittsgeschwindigkeit. Dann ist die Zeit vom Eintritt eines zweiten Radikals bis zum Kettenabbruch sehr viel kleiner als die Zeit zwischen dem Eintritt des ersten und des zweiten Radikals in das Latexteilchen. Ein Latexteilchen enthält daher immer abwechselnd ein Radikal oder kein Radikal, im Zeitmittel also ein halbes Radikal.

Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} gilt

$$v_{Br} = \frac{N \cdot k_w \cdot [M] \cdot \bar{n}}{N_L}$$

bzw. bei Gültigkeit von $\bar{n} = \frac{1}{2}$

$$(1) \quad v_{Br} = \frac{N \cdot k_w \cdot [M]}{2 N_L}$$

k_w ist die Wachstumskonstante, $[M]$ die Monomerenkonzentration in den Latexteilchen und N_L die Loschmidtsche Zahl. Solange N und $[M]$ konstant bleiben, bleibt auch v_{Br} konstant.

Für die Teilchenzahl N ergibt sich

$$(2) \quad N = 0,45 \cdot \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} \cdot (a_s \cdot [S])^{3/5}$$

ρ ist die Eintrittsgeschwindigkeit von freien Radikalen aus der wäßrigen Phase in Latexteilchen, μ die (zu k_w sowie \bar{n} proportionale) Geschwindigkeit, mit der das Volumen eines Latexteilchens durch die Polymerisation zunimmt, a_s die Grenzfläche, die ein Gramm Emulgator in Micellen und bei der Adsorption an Latexteilchen einnimmt und $[S]$ die Emulgatorkonzentration.

b) Einfluß der Variablen

An Gl. (1) und (2) läßt sich der Einfluß der Variablen ablesen. Die quantitativen Zusammenhänge, die aus ihnen folgen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Theorie ist für Styrol mehrfach nachgeprüft und recht genau bestätigt worden³¹⁻³⁴).

Variablen	N	v_{Br}	$\bar{P}_n^*)$
Emulgatorkonzentration $[S]$	$\sim [S]^{3/5}$	$\sim [S]^{3/5}$	$\sim [S]^{3/5}$
Initiatorkonzentration $[I]$	$\sim [I]^{2/5}$	$\sim [I]^{2/5}$	$\sim [I]^{-3/5}$
Flottenverhältnis	unabhängig	unabhängig	unabhängig
Temperatur	$E_N = 2/5 (E_\rho - E_w)$	$E_{Br} = E_w + E_N$	$3/5 (E_w - E_\rho)$

* Kettenübertragung vernachlässigt

Tabelle 1. Einfluß der Variablen auf Teilchenzahl N , Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Polymerisationsgrad \bar{P}_n

Steigende Emulgatorkonzentration $[S]$ läßt nach Gl. (2) die Teilchenzahl N proportional $[S]^{3/5}$ zunehmen. Da andererseits nach Gl. (1) die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} proportional N ist, steigt auch v_{Br} mit $[S]^{3/5}$ an. Wie Abb. 3 zeigt, ist diese

³¹ W. V. Smith, J. Amer. chem. Soc. 70, 3695 [1948]; 71, 4077 [1949].

³² M. Morton, P. P. Salatiello u. H. Landfeld, J. Polymer Sci. 8, 279 [1952].

³³ I. M. Kolthoff u. Mitarbb., in ²⁷, S. 191-201.

³⁴ E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck u. H. M. Weitz, Z. Elektrochem. 60, 334 [1956].

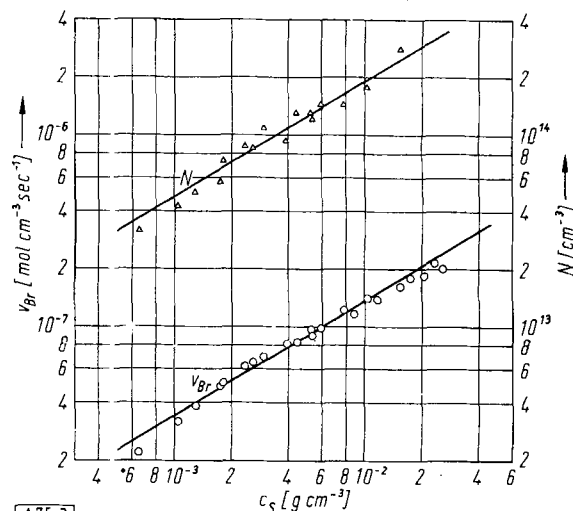


Abb. 3. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Teilchenzahl N bei der Emulsionspolymerisation von Styrol als Funktion der Emulgatorkonzentration³⁴).

Gesetzmäßigkeit beim Styrol gut erfüllt. Die Radikaleintrittsgeschwindigkeit ρ ist im allgemeinen der Initiatorkonzentration $[I]$ proportional. Bei Ansteigen von $[I]$ nehmen daher nach Gl. (2) N und wiederum v_{Br} proportional $[I]^{2/5}$ zu. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß die Emulsionspolymerisation von Styrol auch dieser Forderung der Smith-Ewart-Theorie gehorcht. Das Flottenverhältnis Monomeres: wäßrige Phase kommt in Gl. (1) und (2) nicht vor und hat dementsprechend keine Wirkung auf N , v_{Br} und \bar{P}_n ¹⁸).

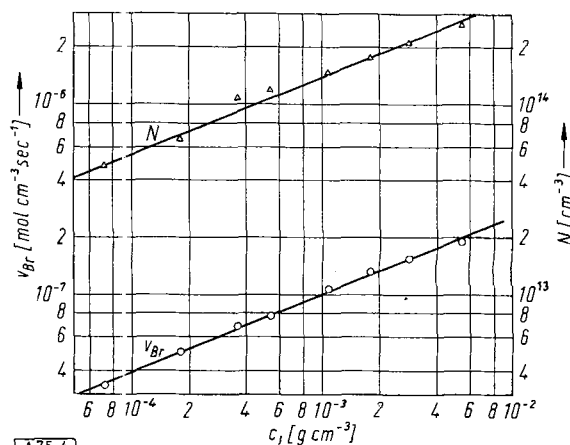


Abb. 4. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und Teilchenzahl N bei der Emulsionspolymerisation von Styrol als Funktion der Initiatorkonzentration³⁴).

Recht kompliziert ist der Einfluß der Temperatur. In der Volumenwachstumsgeschwindigkeit μ steckt als temperaturabhängige Größe die Wachstumskonstante k_w mit einer Aktivierungsenergie E_w . Die scheinbare Aktivierungsenergie der Teilchenbildung E_N wird also durch die Differenz zwischen E_w und der Aktivierungsenergie E_ρ der Radikalbildung bestimmt. Da E_ρ in den meisten Fällen größer als E_w ist, steigt in der Regel die Teilchenzahl mit zunehmender Temperatur an. Für die mit γ -Strahlen initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol, bei der $E_\rho = 0$ ist, hat Vanderhoff³⁵) kürzlich gefunden, daß N mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der Aktivierungsenergie E_{Br} der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit addieren sich E_w und E_N . Der Polymerisationsgrad \bar{P}_n wird bei Fehlen von Kettenübertragung durch das Verhältnis von Wachstums- bzw. Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} zu Startgeschwindigkeit v_{St} bestimmt. Erhöhen von $[S]$ läßt nur v_{Br} steigen, entsprechend nimmt auch \bar{P}_n zu. Erhöhung von $[I]$ läßt jedoch sowohl v_{Br} wie v_{St} zunehmen und \bar{P}_n nimmt ab, weil v_{St} mit einer höheren Potenz von $[I]$ steigt. Die Temperaturabhängigkeit von \bar{P}_n entspricht der Differenz von E_{Br} und E_{St} ; meist ist letztere höher und \bar{P}_n nimmt mit steigender Temperatur ab.

³⁵ J. W. Vanderhoff, Privatmitteilung.

c) Erweiterung der Theorie

Verschiedene Autoren haben über Abweichungen von der *Smith-Ewart*-Theorie berichtet, die sich dadurch erklären lassen, daß unter bestimmten Bedingungen die mittlere Radikalkonzentration pro Latexteilchen $\bar{n} > 1/2$ ist. Bei der Emulsionspolymerisation von Styrol wurde ab etwa 65% Umsatz eine Reaktionsbeschleunigung gefunden³⁶⁾, die dem *Trommsdorff*-Effekt²⁵⁾ entspricht. Infolge der Zähigkeit des Reaktionsmediums ist die Abbruchreaktion zwischen zwei wachsenden Makromolekülen behindert und nicht

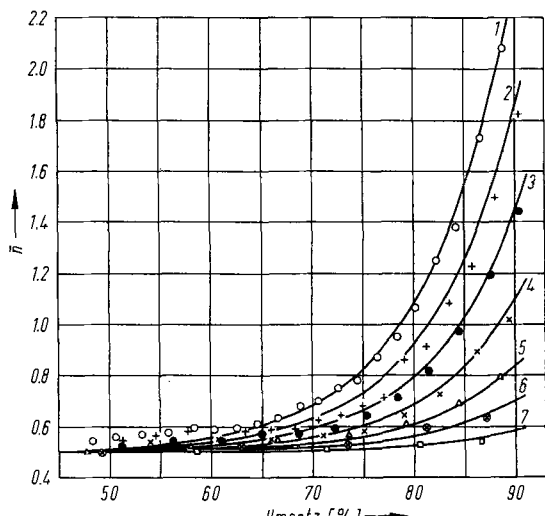


Abb. 5. Anstieg der mittleren Radikalkonzentration \bar{n} bei der Emulsionspolymerisation von Styrol nach dem Verschwinden der Monomertröpfchen³⁶⁾. 1: $d = 1430$ Å; 2: $d = 1290$ Å; 3: $d = 1175$ Å; 4: $d = 1030$ Å; 5: $d = 900$ Å; 6: $d = 815$ Å; 7: $d = 700$ Å

mehr sehr viel größer als die Eintrittsgeschwindigkeit von Radikalen in ein Latexteilchen. Abb. 5 zeigt, wie \bar{n} mit wachsendem Umsatz zunimmt, und zwar um so stärker, je größer der Teilchendurchmesser d ist.

Ein ähnlicher Effekt ergibt sich bei sehr großen Latexteilchen³⁷⁾. Dann können wegen des großen Reaktionsraumes ebenfalls zwei wachsende Radikale längere Zeit im gleichen Latexteilchen koexistieren, und \bar{n} kann schon vor dem Verschwinden der Monomertröpfchen $> 1/2$ sein. Auch Ergebnisse von *Morton* und Mitarbb.³⁸⁾ am Butadien lassen sich nach diesem Schema deuten. Besonders stark ist der Effekt beim Methylmethacrylat³⁹⁾. Man sieht in Abb. 6, daß hier die mittlere Radikalkonzentration pro Latexteilchen \bar{n} schon bei ganz niedrigen Umsätzen ansteigt.

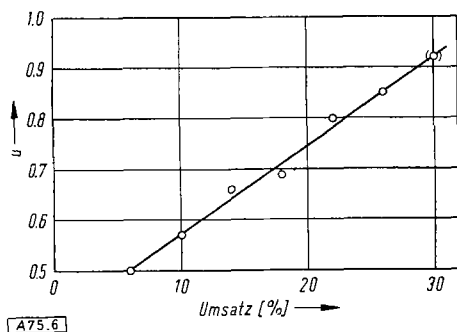


Abb. 6. Anstieg der mittleren Radikalkonzentration \bar{n} bei der Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat vor dem Verschwinden der Monomertröpfchen³⁹⁾

³⁶⁾ H. Gerrens, Z. Elektrochem. 60, 400 [1956].

³⁷⁾ C. P. Roe u. P. D. Brass, J. Polymer Sci. 24, 401 [1957].

³⁸⁾ M. Morton, P. P. Salatiello u. H. Landfield, ebenda 8, 111 [1952].

³⁹⁾ W. S. Zimmt, J. appl. Polymer Sci. 7, 323 [1959].

Trommsdorff und Mitarbb.²⁵⁾ fanden beim gleichen Monomeren, daß v_{Br} nur sehr wenig von $[S]$ abhängt. Das läßt sich mindestens zum Teil so erklären, daß eine Verminderung der Emulgatorkonzentration zwar eine Herabsetzung der Teilchenzahl und damit eine Abnahme von v_{Br} bedingt, gleichzeitig aber auch größere Latexteilchen und damit Zunahme von \bar{n} und v_{Br} . Hier kompensieren sich also zwei Effekte. Wie *Zimmt* nachweisen konnte, ist beim Methylmethacrylat der Radikalausbeutefaktor (efficiency) der Gesamtoberfläche der Latexteilchen proportional³⁹⁾. Auch dieser Umstand müßte Zunahme von \bar{n} und v_{Br} bei Abnehmen von $[S]$ bedingen. Methylsubstituierte Styrole⁴⁰⁾ zeigen eine sterische Behinderung der Abbruchreaktion, die ebenfalls ein Ansteigen von \bar{n} zur Folge hat. Bei sehr starker Behinderung, z. B. im 2.4- oder 2.6-Dimethylstyrol, erhält man mittlere Radikalkonzentrationen \bar{n} , die der Polymerisation in Substanz, also dem Grenzfall mit $\bar{n} \gg 1$ der ursprünglichen *Smith-Ewart*-Berechnung entsprechen. Dadurch wird auch die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Emulgator- und Initiatorkonzentration geändert.

Den Schlüssel zur Berechnung bei beliebigen Werten von \bar{n} gab *Stockmayer*⁴¹⁾, der die *Smith-Ewart*sche Stationaritätsgleichung der Emulsionspolymerisation²⁹⁾ erstmals exakt löste. Unter Verwendung der *Stockmayer*schen Lösung sind Methoden zur Bestimmung von \bar{n} angegeben worden^{42, 43)}.

Noch ziemlich ungeklärt ist der Mechanismus der Teilchenbildung bei Monomeren, die wesentlich stärker wasserlöslich sind als Styrol. Man kann erwarten, daß in diesem Fall im Wasser gelöstes Monomeres mit Initiatorradikalen reagiert und so auch außerhalb der Micellen Polymeres und Latexteilchen gebildet werden. Gestützt wird diese Anschauung durch die Beobachtung, daß man Methylmethacrylat oder selbst ein so wenig wasserlösliches Monomeres wie Styrol mit Emulgatorkonzentrationen unterhalb der kritischen Micellkonzentration oder ganz ohne Emulgator in wäßriger Phase mit Kaliumpersulfat polymerisieren und stabile Latices erhalten kann^{16, 44-46)}. *Van der Hoff*⁴⁶⁾ nimmt an, daß bei solchen Reaktionen in der wäßrigen Phase Oligomere mit Sulfonat-Endgruppen entstehen, die Polymerisation also gewissermaßen den Emulgator selbst erzeugt. Zu dieser Annahme paßt die Beobachtung von *Whitby*⁴⁴⁾, daß im Anfangsstadium der emulgatorfreien Polymerisation wasserlösliche, später aber öl-lösliche Hemmstoffe stärker wirken.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Polymerisation mit makromolekularen Schutzkolloiden wie Polyvinylalkohol⁴⁷⁾ oder Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung⁴⁸⁾. Ansätze mit Polyvinylalkohol zeigen den für die Emulsionspolymerisation typischen Verlauf der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit mit Teilchenbildungsperiode, Periode 0. Ordnung und Periode 1. Ordnung (s. Abb. 2), obwohl in einer Polyvinylalkohol-Lösung wahrscheinlich keine Micellen auftreten. Auch hier wäre also möglicherweise eine Bildung von Polymerem in der wäßrigen Phase zu diskutieren, das dann durch das Schutzkolloid stabilisiert wird und in Latexteilchen übergeht.

⁴⁰⁾ H. Gerrens u. E. Köhnlein, Angew. Chem. 72, 275 [1960]; erscheint demnächst ausführlich.

⁴¹⁾ W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci. 24, 314 [1957].

⁴²⁾ B. M. E. van der Hoff, ebenda 33, 487 [1958].

⁴³⁾ H. Gerrens, Angew. Chem. 71, 608 [1959].

⁴⁴⁾ G. S. Whitby, M. D. Gross, J. R. Miller u. A. J. Costanza, J. Polymer Sci. 16, 549 [1955].

⁴⁵⁾ A. H. Loranger, T. T. Serafini, W. v. Fischer u. E. G. Bobalek, Off. Digest Federat. Paint Varnish Product. Clubs 31, 482 [1959].

⁴⁶⁾ B. M. E. van der Hoff, J. Polymer Sci. 44, 240 [1960].

⁴⁷⁾ H. Schuller, unveröffentl.

⁴⁸⁾ H. Cherdron, R. Schulz u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 32, 197 [1959].

d) Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung

Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades \bar{P}_n von den verschiedenen Variablen wurde bereits in Tabelle 1 wiedergegeben. Nach G. V. Schulz⁴⁹⁾ wird der Polymerisationsgrad durch das Verhältnis $\frac{v_w}{v_a}$ von Wachstums- zu Abbruchgeschwindigkeit bestimmt. Solange dieses Verhältnis konstant bleibt und Einflüsse von Kettenübertragung sowie Abbruch durch Kombination vernachlässigbar sind, hat das gebildete Polymere eine sogenannte Normalverteilung. Bei der Emulsionspolymerisation bleibt die Monomerenkonzentration $[M]$ bis zum Verschwinden der Monomertröpfchen bei ca. 50% Umsatz konstant, und das in diesem Bereich gebildete Polymere sollte eine Normalverteilung haben. Bei höherem Umsatz nimmt dann die Monomerenkonzentration $[M]$ ab und mit ihr auch die Wachstumsgeschwindigkeit v_w . Entsprechend entstehen jetzt kleinere Makromoleküle¹⁹⁾, und das Polymere muß insgesamt uneinheitlicher werden.

Bei diesen einfachen Überlegungen ist Kettenübertragung durch Monomeres oder Polymeres nicht berücksichtigt. Die Kettenübertragung durch Polymeres führt zu verzweigten Polymerisaten. Berechnungen für die Substanzpolymerisation von Styrol bis zu hohen Umsätzen haben Henrici-Olivé und Olivé⁵⁰⁾ ausgeführt. Sie sollten sich im Prinzip auch auf die Emulsionspolymerisation übertragen lassen. Da bei der Emulsionspolymerisation die Reaktion von vornherein in Gegenwart von ca. 50% Polymerem verläuft, sollten Emulsionspolymerisate besonders stark verzweigt sein.

Kunststoff-Latices

1. Eigenschaften des unveränderten Latex

Die durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerisate fallen in Form wäßriger Dispersionen an, für die sich die Bezeichnung Kunststoff-Latices oder Kunststoff-Dispersionen eingebürgert hat. Wir werden zunächst die durch äußere Einflüsse unveränderten Latices und dann die Vorgänge bei Koagulation, Filmbildung etc. behandeln.

a) Allgemeines

Die Polymerteilchen eines Kunststoff-Latex haben im allgemeinen Kugelgestalt (Abb. 7). Die Latexteilchen enthalten während des größten Teiles der Polymerisation so

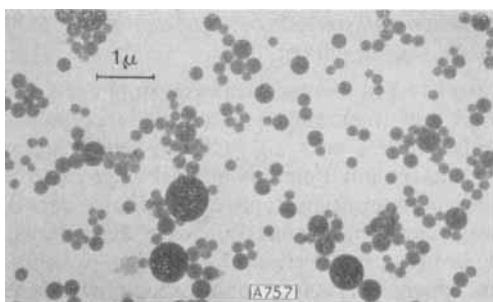


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines uneinheitlichen Polyvinylchlorid-Latex

viel Monomeres, daß sie auch bei Polymeren mit hoher Einfriertemperatur verhältnismäßig weich sind. Die Grenzflächenspannung formt die suspendierten Teilchen zu Kugeln. Diese Gestalt behalten sie auch während der letzten Phase der Polymerisation bis zum völligen Verschwinden des Monomeren bei.

Die Latexteilchen werden im allgemeinen durch Emulgatoren und/oder Schutzkolloide, die in irgendeiner Form mit den Oberflächen der Partikeln verbunden sind, vor

Koagulation geschützt. Die zwischen den Teilchen, ihren Schuttschichten und Solvathüllen, dem Dispersionsmittel und den gelösten Ionen herrschenden Kräfte bestimmen die physikalischen Eigenschaften der Kunststoff-Dispersionen, z. B. ihre Stabilität gegen Koagulation, ihr Filmbildevermögen und ihr Fließverhalten. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Kräften sind meist recht kompliziert, so daß die Auffindung einfacher Zusammenhänge außerordentlich schwierig ist, besonders, da durch viele physikalische Meßmethoden der Zustand der kolloidalen Systeme verändert wird.

b) Größenverteilung der Latexteilchen

In der Regel sind die bei der Emulsionspolymerisation entstehenden Latexteilchen nicht einheitlich groß, sondern weisen eine Teilchengrößenverteilung auf, die aus Ultrazentrifugen-Messungen⁵¹⁾ oder durch Ausmessen elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt werden kann. Die Teilchengrößenverteilung ist für eine Reihe von technologischen Eigenschaften der Latices (z. B. den Glanz des gebildeten Filmes⁵²⁾) oder der aus ihnen gewonnenen Polymeren (z. B. die Pastenbildung mit Weichmachern⁵³⁾) von Bedeutung. Sie kann einmal durch die üblichen Variablen der Emulsionspolymerisation beeinflusst werden, zum anderen aber auch durch die Verfahrenstechnik der Polymerisation.

Der Einfluß der üblichen Variablen ist bei der Emulsionspolymerisation von Styrol bestimmt worden⁵⁴⁾. Er läßt sich unter der Voraussetzung berechnen, daß die Teilchengrößenverteilung um so enger ist, je kleiner die Menge des während der Teilchenbildungsperiode entstandenen Polymeren zur Gesamtmenge des bis zum Schluß der Reaktion gebildeten Polymeren ist. Qualitativ sind die Zusammenhänge in Tab. 2 dargestellt. Die Berechnungen gelten nur für den Fall konstanter mittlerer Radikalkonzentration

Variable	Größenverteilung
Zunahme d. Emulgatorkonzentration	wird uneinheitlicher
Zunahme d. Initiatorkonzentration	wird einheitlicher
Zunahme d. Monomerenmenge im Ansatz (Flottenverhältnis)	wird einheitlicher
Zunahme d. Temperatur	wird einheitlicher, wenn $E_w < E_p$ und umgekehrt

Tab. 2. Einfluß der Variablen auf die Größenverteilung der Latexteilchen

pro Latexteilchen \bar{n} , andernfalls kann die Verteilung dadurch uneinheitlicher werden, daß große Latexteilchen im Zeitmittel mehr Radikale enthalten als kleine und daher schneller wachsen^{57, 55)}.

Den Einfluß der Polymerisationstechnik erläutert Abb. 8. „Monomerenzulauf“⁵⁶⁾ nennt man die Verfahrensweise, bei der der gesamte Emulgator mit dem Emulgierwasser im Reaktionsgefäß vorgelegt und Monomeres sowie gegebenenfalls Initiator im Verlauf der Reaktion zugegeben wird. Hier ist schon in einem relativ frühen Stadium der Polymerisation der Emulgator zur Bildung von Latexteilchen verbraucht, so daß das weiter zugesetzte Monomere nur noch die vorhandenen Latexteilchen weiterwachsen läßt. Das Ergebnis ist eine sehr einheitliche Verteilung mit vielen, relativ kleinen Latexteilchen.

⁵¹⁾ J. Hengstenberg, in H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.

⁵²⁾ K. Herrle, unveröffentl.

⁵³⁾ J. C. Swallow, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 238, 1 [1956].

⁵⁴⁾ H. Gerrrens, Fortsch. Hochpolym. Forsch. 1, 234 [1959].

⁵⁵⁾ J. W. Vanderhoff u. E. B. Bradford, Techn. Assoc. Pulp Paper Ind. (TAPPI) 39, 650 [1956].

⁵⁶⁾ H. Fikentscher u. C. Heuck, DRP 663469 (1930) (I.G. Farbenind.).

⁴⁹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 30, 379 [1935].

⁵⁰⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Kunststoffe, Plastics 5, 315 [1958].

Beim „Emulsionszulauf“ wird zunächst nur ein Teil des Ansatzes emulgiert und polymerisiert. Der Rest läuft als Emulsion allmählich während der Reaktion zu. Dabei kann der Zulauf in seiner Zusammensetzung vom vorgelegten

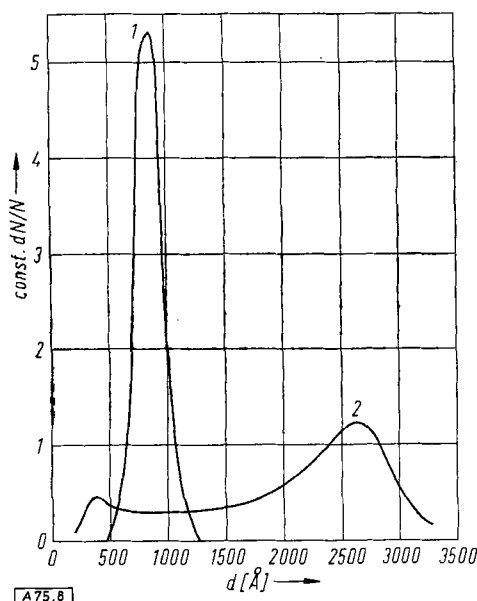


Abb. 8. Differentielle Häufigkeitsverteilung der Latexteilchendurchmesser bei Monomerenzulauf (Kurve 1) und Emulsionszulauf (Kurve 2) (Emulsionspolymerisation von Acrylester)

Teil des Ansatzes abweichen, also mehr oder weniger Emulgator, Initiator und Monomeres, gegebenenfalls auch ein anderes Monomeres enthalten. Ist im Zulauf die Emulgatorkonzentration so hoch, daß im Reaktionsgefäß die kritische Micellkonzentration überschritten wird, so erzeugt dieses Verfahren eine sehr breite Verteilung, weil aus den ständig neu zugeführten Emulgator-Micellen immer wieder neue Latexteilchen entstehen. Die zuerst gebildeten Teilchen werden dann sehr groß, die erst gegen Schluß der Polymerisation entstandenen, die kaum noch Zeit zum Wachsen haben, bleiben dagegen klein. Bei kontinuierlicher Polymerisation mit getrenntem Zulauf der Einzelkomponenten oder mit Emulsionszulauf⁵⁷⁾ baut sich, wie Abb. 9 zeigt, eine entsprechend uneinheitliche Verteilung allmählich auf. Nach Jacobi⁵⁸⁾ kann man diesen Vorgang auch durch Messen der Oberflächenspannung (Seifentitration) verfolgen.

Ähnlich wie beim Monomerenzulauf sind die Verhältnisse bei der stufenweisen Polymerisation, durch die Vanderhoff⁵⁹⁾ sehr einheitliche Latexteilchen erzeugen konnten.

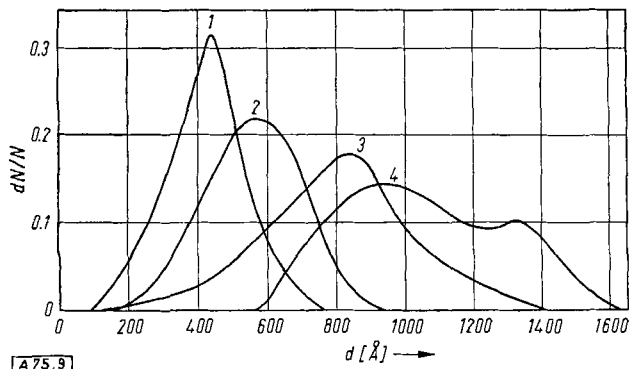


Abb. 9. Differentielle Häufigkeitsverteilung der Latexteilchendurchmesser beim Anfahren einer kontinuierlichen Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid (unveröffentl.). Kurve 1: nach 24 h; Kurve 2: nach 48 h; Kurve 3: nach 72 h; Kurve 4: nach 96 h

⁵⁷⁾ H. Fikentscher, DRP 900019 (1937) (I.G.-Farbenind.).

⁵⁸⁾ J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Bradford u. T. Alfrey, J. Polymer Sci. 20, 225 [1956].

Man geht von einem Keimlatex mit ziemlich kleinen Teilchen aus, läßt diesen durch portionsweise Zugabe von Monomeren weiterwachsen und setzt bei jeder Stufe nur soviel Emulgator zu, daß der Latex gerade stabil bleibt und keine neuen Teilchen gebildet werden. Auch bei dem erheblich wasserlöslichen Acrylsäuremethylester läßt sich dieses Verfahren durchführen⁵⁹⁾. Dabei werden, ausgehend von Teilchen mit einem Durchmesser von $9 \cdot 10^{-6}$ cm, in 5 Stufen Teilchen mit $1,14 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser erhalten, die nach Ultrazentrifugen-Messungen weitgehend einheitlich sind. Interessant ist auch die Methode von Loranger⁴⁵⁾, bei der durch Verwendung von Li-Seifen, deren Löslichkeit in Wasser niedriger als ihre kritische Micellkonzentration ist, ebenfalls recht einheitliche Latexteilchen erzielt werden konnten.

c) Fließverhalten

Ein Kunststoff-Latex besteht aus einer gewissen Anzahl dispergierter, mehr oder weniger glatter Kugeln, die in einer Flüssigkeit der Viskosität η_0 dispergiert sind. Für solche Systeme hat Einstein durch Anwendung der hydrodynamischen Theorie abgeleitet, daß ihre Viskosität η eine einfache Funktion des Volumens V_2 der dispergierten Substanz ist. Es gilt

$$(3) \quad \eta = \eta_0(1 + 2,5 \varphi) \quad \text{bzw.} \quad \eta_{\text{red}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \varphi$$

wobei $\varphi = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$, wenn V_1 das Volumen des Dispersionsmittels ist.

Größe und Einheitlichkeit der Teilchen spielen dabei keine Rolle. Gl. (3) ist bei verdünnten Kunststoff-Latices (sofern sie nicht größere Mengen Schutzkolloid enthalten) recht gut erfüllt, wie Abb. 10 am Beispiel einer Dispersion eines Polyacrylsäureesters zeigt. Bei höheren Konzentrationen treten mehr oder weniger starke Abweichungen von Gl. (3) auf. Versuche, die Einsteinsche Gleichung

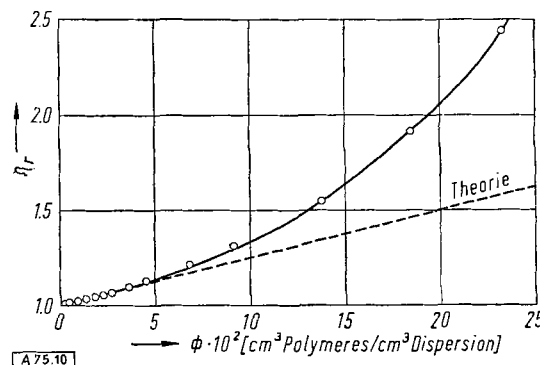


Abb. 10. Relative Viskosität eines Kunststoff-Latex als Funktion der Volumenkonzentration

durch Einführung höherer Potenzen von φ ^{60, 61)} oder der Konzentration des Latex⁶²⁾ zu verbessern, finden ihre Grenze in der Gl. (3) zugrundeliegenden Forderung, daß die Viskosität η von der angelegten Schubspannung τ unabhängig sein soll:

$$(4) \quad \eta = \frac{\tau}{D} \quad (D = \text{Schergeschwindigkeit})$$

Dies ist jedoch bei höher konzentrierten Latices und insbesondere bei solchen, die größere Mengen Schutzkolloide enthalten, keineswegs der Fall. Bei diesen Dispersionen wird die Schergeschwindigkeit D eine Funktion der angelegten Schubspannung τ . Die Viskosität η , die für Newtonsche Flüssigkeiten gleich dem Quotienten aus Schubspannung und Schergefälle ist, ist dann keine Konstante mehr. Zur Charakterisierung der Fließeigenschaften solcher Kunststoff-Latices ist dann die Ermittlung der Fließkurve, also der Funktion $D = f(\tau)$, erforderlich. Dies erfordert bei genauen Messungen meist ganz beträchtlichen apparativen Aufwand. Zudem treten bei solchen Systemen häufig zeitabhängige Effekte (Thixotropie, Rheopexie) auf, die sowohl die Experimente als auch deren Auswertung erschweren.

Bei Schutzkolloiddispersionen wird das Fließverhalten weitgehend von der Art des verwendeten Schutzkolloids, insbesondere

⁵⁹⁾ K. Herrle, unveröffentl.

⁶⁰⁾ E. Guth, Kolloid-Z. 74, 147 [1936].

⁶¹⁾ E. Guth u. R. Simha, ebenda 74, 266 [1936].

⁶²⁾ F. Eirich u. J. Riseman, J. Polymer Sci. 4, 417 [1949].

seinem Solvatationszustand bestimmt. So kann z. B. die Viskosität von Kunststoff-Dispersionen, die Polyelektrolyte enthalten, durch Änderung des pH in weiten Grenzen verändert werden. Als Beispiel für die unterschiedliche Wirkung verschiedener Schutzkolloide seien in Abb. 11 die Fließkurven von drei Kunststoff-Dispersionen gezeigt, die mit einem Rotationsviskosimeter vom

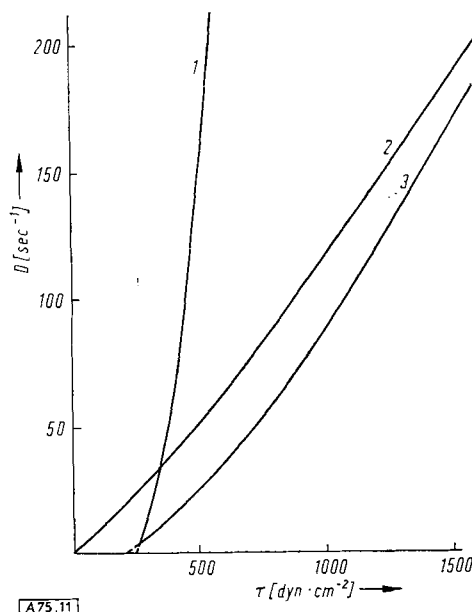


Abb. 11. Fließkurven von 3 Kunststoff-Latices mit folgenden Schutzkolloiden als Emulgator: 1. amidgruppenhaltiges Polyacrylat; 2. Polyvinylalkohol; 3. Mischpolymerisat auf Basis Vinylpyrrolidon

Couette-Typ bestimmt wurden. Nur eine der drei Kurven beginnt im Koordinatenursprung. Die beiden anderen Dispersionen zeigen eine sog. „Fließgrenze“, d. h. sie fließen erst bei Anlegen einer bestimmten minimalen Schubspannung. Unterhalb dieser Schubspannung dürfte die Dispersion nur mit rein elastischen Verformungen auf die Scherbeanspruchung reagieren. Wieweit unter Berücksichtigung z. B. sehr langer Versuchszeiten die an Kunststoff-Latices gemessenen Fließgrenzen dieser strengen Definition genügen, ist zumindest in Einzelfällen zweifelhaft. Kurve 1 in Abb. 11 zeigt den Fall einer Dispersion, die nach Überwindung einer Fließgrenze mit steigender Schubspannung rasch sehr hohe Schergeschwindigkeiten, also sehr geringe Viskositätswerte aufweist.

Für die Anwendung von Kunststoff-Latices zu Anstrich und Beschichtung sind ihre rheologischen Eigenschaften von großer Bedeutung. So soll z. B. eine Anstrichdispersion geringe Viskosität beim Streichen besitzen, Thixotropie zeigen — damit der Lack nicht abläuft — und trotzdem einen guten „Verlauf“, also möglichst keine Fließgrenze aufweisen.

d) Optische Effekte an Kunststoff-Latices

Kunststoff-Latices sind wegen der Lichtstreuung an den Latexteilchen je nach Konzentration und Teilchengröße weiß oder bläulich bis bräunlich durchscheinend. Die Intensität des Streulichts kann man nach den *Mieschen* Gleichungen⁶³⁾ berechnen. Wie *Tabibian, Heller und Epel*⁶⁴⁾ an monodispersen Polystyrol- und Polyvinyltoluol-Latices zeigten, stimmen die experimentellen Werte ausgezeichnet mit der *Mieschen* Theorie überein. Sie verwendeten vier Meßmethoden: 1. Intensität des durchfallenden Lichts als Funktion der Wellenlänge, 2. Streulichtintensität bei gegebener Wellenlänge, 3. Farbe des Streulichts und 4. Polarisation des Streulichts bei gegebener Wellenlänge. Die Verwendung von Streulichtmessungen zur Teilchengrößenbestimmung ist bisher auf verhältnismäßig monodisperse Latices beschränkt⁶⁵⁾.

⁶³⁾ G. Mie, Ann. Physik 25, 377 [1908].

⁶⁴⁾ R. M. Tabibian, W. Heller u. J. N. Epel, J. Colloid Sci. 11, 195 [1956].

⁶⁵⁾ J. McK. Ellison, Nature [London] 173, 948 [1954]; Brit. J. appl. Physics, Suppl. 3, 66 [1954].

Latices mit sehr einheitlicher Teilchengröße, deren Partikeln an den Gefäßwänden in regelmäßigen, kristallgitterähnlichen Schichten adsorbiert werden, zeigen darüber hinaus oft auffallende Farbeffekte (Perlmuttglanz). In weißem Licht betrachtet, ist dann das Streulicht je nach dem Beobachtungswinkel von verschiedener Farbe. Die Erscheinung beruht auf der Entstehung von „Latexkristallen“, also Kristallen aus Latexteilchen, wie sie auch auf

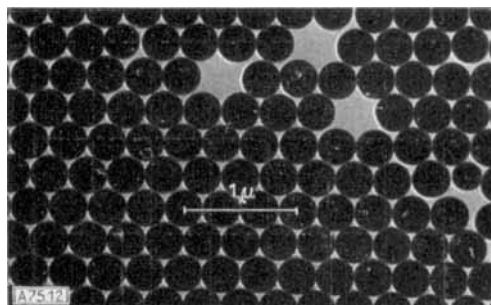


Abb. 12. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schichtgitters aus Polystyrol-Latexteilchen

elektronen- und lichtmikroskopischen Aufnahmen gelegentlich zu sehen sind (Abb. 12). Genauer wurden diese Latexkristalle von *Luck und Wesslau*⁶⁶⁾ untersucht. Bei uneinheitlich großen Teilchen treten die beschriebenen Effekte nicht auf. Schon die Beimengung geringer Mengen eines Latex anderer Teilchengrößen zerstört die Farberscheinungen.

2. Veränderungen des Latex

a) Stabilität von Kunststoff-Latices

Die Latexteilchen einer Kunststoffdispersion sedimentieren unter dem Einfluß der Schwerkraft bzw. schwimmen auf, und zwar um so rascher, je größer der Teilchendurchmesser ist. Die Verteilung der Partikeln im Dispersionsmedium wird so mit der Zeit mehr und mehr ungleichmäßig. Jedoch können solche Latices durch Umrühren wieder in den ursprünglichen Verteilungszustand gebracht werden, sofern nicht zusätzlich Koagulation eintritt.

Wie alle dispersen Systeme sind auch Kunststoff-Latices wegen der hohen Grenzflächenenergie thermodynamisch instabil. Sie neigen dazu, die Grenzfläche durch Zusammenlagern der Partikeln zu größeren Aggregaten zu verkleinern und damit in stabilere Zustände überzugehen. Diese Koagulatbildung wird jedoch durch stabilisierende Faktoren weitgehend zurückgedrängt. Als solche kommen vor allem die elektrische Aufladung der Teilchen und ihrer Schutzschichten, die räumliche Anordnung von Schutzkolloiden und die speziellen Eigenschaften der Solvathülle in Betracht.

Die elektrische Aufladung der Latexteilchen kommt durch den Unterschied der Dielektrizitätskonstanten des Polymeren und der Dispergierrflüssigkeit, durch Dissoziation der an der Teilchenoberfläche adsorbierten Seifenmoleküle oder durch Adsorption von Ionen an Dipolmolekülen zustande. Nach den von *Helmholtz, Gouy* und *Stern* entwickelten Vorstellungen sind elektrisch geladene Kolloide in Wasser von einer diffus verteilten Gegenionenschicht umgeben. Nähern sich zwei Latexteilchen so weit, daß ihre Gegenionenschichten sich zu durchdringen beginnen, so entsteht ein Abstoßungspotential als Funktion des Teilchenabstandes⁶⁷⁾. *Hamaker* berechnete das Anziehungspotential zweier kugelförmiger Partikeln durch Dispersionskräfte. Durch Superposition von Abstoßungs- und Anziehungspotential kann man das Gesamtpotential des Systems als Funktion des Teilchenabstands berechnen⁶⁸⁾. Man erhält je nach der Höhe des Grenzflächenpotentials und der Ausdehnung der diffusen Gegenionenschichten Kurven mit mehr oder

⁶⁶⁾ W. Luck u. H. Wesslau, unveröffentl.

⁶⁷⁾ E. J. W. Verwey u. J. Th. G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam-London-Brüssel 1948.

⁶⁸⁾ H. C. Hamaker, Physica 4, 1058 [1937].

weniger hohen Potentialschwellen (Abb. 13). Ferner wurde versucht, auch die Anziehung der Partikeln als Eigenschaft der elektrischen Doppelschicht zu berechnen^{69,70}).

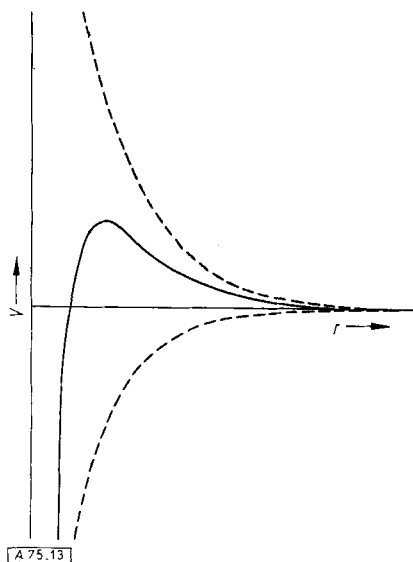


Abb. 13. Superposition von Anziehungs- und Abstoßungspotential V zweier Kolloidteilchen (nach⁶⁹); schematisch

Wenn zwei sich nähernde Teilchen genügend Energie besitzen, um den Potentialwall zu überwinden, so koagulieren sie⁷¹). Unter dem Einfluß hoher Scherbeanspruchung können Kunststoff-Dispersionen daher koagulieren. Maron und Ulevitch⁷²) konstruierten ein Gerät zur Messung der mechanischen Stabilität von Dispersionen, bei dem der Latex zwischen zwei unter Druck gegeneinander rotierenden Scheiben zerrieben wird. Sie konnten aber keine einfachen Gesetzmäßigkeiten finden. Die Einwirkung von Ultraschall kann zwar auch Koagulation hervorrufen, jedoch gleichzeitig auch agglutinierte Teilchen wieder voneinander trennen.

b) Elektrolyteinfluß

Die Dicke der diffusen Gegenionenschichten nimmt bei Zugabe von Elektrolyten, besonders von solchen höherer Wertigkeit, stark ab. Dadurch fällt das Abstoßungspotential bei kleineren Teilchenabständen ab (s. Abb. 13). Da die Anziehungskräfte dort jedoch bereits relativ groß sind, wird die Potentialschwelle sehr klein bzw. verschwindet. Das System wird dann instabil, der Latex koaguliert. Die Koagulation durch Elektrolyteinfluß wird in der Praxis gelegentlich verwendet, um das Polymerisat vom Dispersierwasser zu trennen.

Kunststoff-Dispersionen, die mit Schutzkolloiden oder nichtionischen Emulgatoren hergestellt wurden, sind wesentlich stabiler gegen Elektrolytzusatz. Bei ihnen wird die Stabilität der Latices in erster Linie durch die sterischen und die Hydratations-Eigenschaften der Schutzhülle erreicht. Makromoleküle werden an Grenzflächen vorwiegend als lockere Knäuel adsorbiert, so daß zwischen den Haftstellen mehr oder weniger große Schlaufen abstehen^{73,74}). Die Schutzwirkung setzt erst dann ein, wenn die Menge des Schutzkolloids zur Ausbildung einer mindestens monomolekularen Schicht ausreicht, da sonst offenbar Teile der Schutzschicht einer Partikel auf unbesetzte Adsorptionsstellen einer anderen treffen und mit dieser verkleben können.

Die Entstehung eines Abstoßungspotentials bei der gegenseitigen Durchdringung der Schutzkolloidschichten zweier Teilchen kann nach Fischer⁷⁵) durch Anwendung der Floryschen Theorie der makromolekularen Lösungen⁷⁶) erklärt und seine Größe berechnet werden. Fischer erhält abstoßende Kräfte und Potentialberge, wie sie in wäßrigen Systemen sonst für extrem stabile Systeme mit hohen Grenzflächenpotentialen auftreten. Levitsch⁷⁷) versuchte die Stabilität von Schutzkolloid-Dispersionen durch die in der Umgebung der Teilchen erhöhte Viskosität zu erklären. Die Teilchen weichen dann bei zufälligen Stößen in Richtung kleiner werdender Viskosität aus, d. h. sie entfernen sich wieder voneinander.

Die Zugabe von Pigmenten kann u. U. ebenfalls zur Koagulation einer Kunststoffdispersion führen, besonders bei entgegengesetzter Ladung von Pigment und Latexteilchen. Die Pigmentverträglichkeit kann durch Einpolymerisieren von Monomeren mit hydrophilen Gruppen oder durch Zugabe von Schutzkolloiden oder nichtionogenen Emulgatoren verbessert werden.

c) Thermische Beanspruchung

Ganz allgemein fördert jede Temperaturerhöhung die Koagulatbildung, da die Zahl und die Energie der Zusammenstöße zwischen Latexteilchen dadurch erhöht wird. Doch ist der Effekt bei den meisten Kunststoff-Latices nur gering, soweit nicht chemische Veränderungen, z. B. Verseifung, eintreten.

Dagegen koagulieren viele Kunststoff-Latices irreversibel, wenn man sie einfriert und wieder auftaut. Wie Digioia und Nelson⁷⁸) zeigten, sind bei derartigen Koagulationsversuchen so ziemlich alle Parameter wie Form und Größe der Probe, Abkühl- und Auftaugeschwindigkeit, Temperatur, Dauer des Versuches usw. von Einfluß, so daß Literaturangaben verschiedener Autoren schwer vergleichbar sind.

Nach den Ergebnissen von Barb und Mikucki⁷⁹) an Polystyrol und Polystyrol-Copolymeren scheint die Koagulation dadurch hervorgerufen zu werden, daß die Latexteilchen in den Zwischenräumen zwischen den mehr oder weniger schnell wachsenden Eisnadeln so stark zusammengedrängt werden, daß die Oberflächen ineinandergedrückt werden. Doch ist die Koagulation durch Einfrieren wohl teilweise auch durch die Konzentrationserhöhung an Elektrolyt außerhalb der Eiskristalle, also in der Umgebung der Latexteilchen, zu erklären. Walker⁸⁰) fand an Polychloropren-Latices, daß der größte Zeitunterschied zwischen Eisbildung und Koagulation bei Verwendung stark hydrophiler Emulgatoren, wie Äthylenoxyd-Addukten oder Proteinen, auftritt. Offenbar kristallisiert zuerst das freie Wasser und dann erst das Hydratwasser der Schutzschichten.

Die Kältestabilität der Kunststoff-Latices kann durch Wahl geeigneter Emulgatoren⁸¹) und/oder durch Zusätze, die die Einfriertemperatur oder die Kristallitbildung verändern⁸²), verbessert werden. Doch werden damit oft wieder andere Eigenschaften des Latex nachteilig beeinflusst. Die Koagulation durch „Ausfrieren“ bietet die Möglichkeit, das durch Emulsionspolymerisation gewonnene Polymere relativ elektrolytfrei zu isolieren.

d) Filmbildung aus Kunststoff-Latices

Viele Kunststoff-Latices trocknen bereits bei Zimmertemperatur zu klaren bis opaken, mehr oder weniger geschmeidigen, zusammenhängenden Filmen auf. Die Einfriertemperatur ihrer Polymerteilchen liegt dann i. allg. niedriger als die Raumtemperatur. Durch Copolymerisation mit geeigneten Monomeren oder Zusatz von Weichmachern kann die Einfriertemperatur auch bei vielen härteren Polymeren so weit abgesenkt werden, daß unter normalen Bedingungen dennoch Filmbildung eintritt. Andererseits können Latices,

⁶⁹) I. Langmuir, J. chem. Physics 6, 873 [1938].

⁷⁰) S. Levine, Trans. Faraday Soc. 42 B, 102 [1946].

⁷¹) J. Th. G. Overbeek, in H. R. Kruyt: Colloid Science, Bd. 1, S. 302, Elsevier, New York 1952.

⁷²) S. H. Maron u. J. N. Ulevitch, Analytic. Chem. 25, 1087 [1953].

⁷³) E. Jenckel u. B. Rumbach, Z. Elektrochem. 55, 612 [1951].

⁷⁴) R. Simha u. H. Frisch, J. phys. Chem. 58, 507 [1954].

⁷⁵) E. W. Fischer, Kolloid-Z. 160, 120 [1958].

⁷⁶) P. J. Flory, J. chem. Physics 10, 51 [1942].

⁷⁷) W. G. Levitsch, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 103, 453 [1955].

⁷⁸) F. A. Digioia u. R. E. Nelson, Ind. Engng. Chem. 45, 745 [1953].

⁷⁹) W. G. Barb u. W. Mikucki, J. Polymer Sci. 37, 499 [1959].

⁸⁰) H. W. Walker, J. phys. Colloid. Chem. 51, 451 [1947].

⁸¹) H. Fikentscher, H. Burkert, E. Neufeld, E. Plötz u. K. Küspert, DAS 1044408, 1050058, 1055239 (1957) (BASF).

⁸²) Nachr. Chem. u. Techn. 7, 304 [1959].

die bei Zimmertemperatur keine Filme bilden, durch Temperaturerhöhung dazu gebracht werden (Abb. 14). Di-Temperatur, oberhalb der bei normalen Trocknungsgeschwindigkeiten Filmbildung zu erwarten ist, kann mit einer speziell entwickelten Temperaturgradientenschiene bestimmt werden⁸³⁾.

Nach Frenkel⁸⁴⁾ bzw. Bradford^{85,86)} ist der halbe Kontaktwinkel Θ zweier aneinandergedrückter Latexkugeln, der als Maß für die Filmbildung verwendet wird, von der Grenzflächenspannung γ

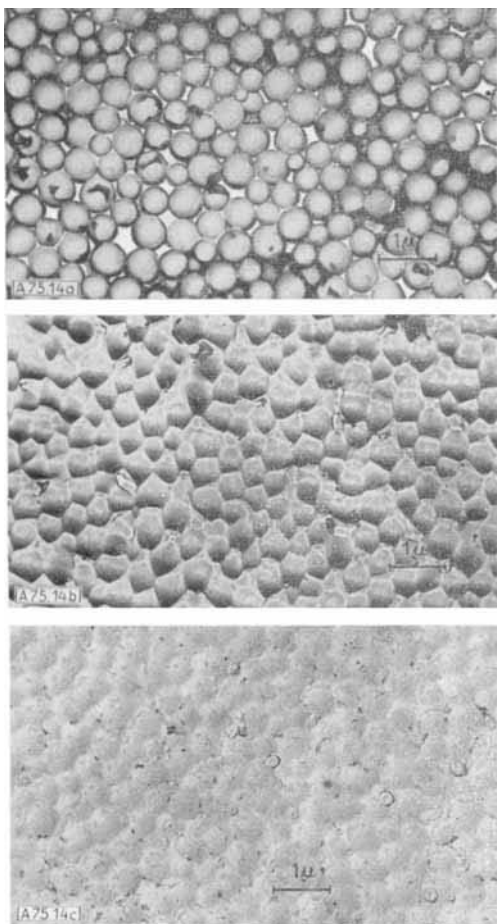


Abb. 14. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Entstehung eines Kunststoff-Filmes aus Latexteilchen

⁸³⁾ H. Fikentscher, unveröffentl.

⁸⁴⁾ J. Frenkel, J. Physics [Moskau] 9, 385 [1943].

⁸⁵⁾ R. E. Dillon, L. A. Matheson u. E. B. Bradford, J. Colloid Sci. 6, 108 [1951].

⁸⁶⁾ W. A. Henson, D. A. Taber u. E. B. Bradford, Ind. Engng. Chem. 45, 735 [1953].

der Teilchen, ihrer Viscosität η , ihrem Radius R und der Zeit t in folgender Weise abhängig:

$$(5) \quad \Theta^2 = \frac{3 \gamma t}{2 \pi \eta R}$$

Unterhalb der Einfriertemperatur tritt demnach keine Filmbildung ein, weil die Viscosität des Polymerisats dort zu groß ist.

Nach Brown⁸⁷⁾ ist die Bedingung für die Filmbildung:

$$(6) \quad G_t < \frac{35 \gamma}{R}$$

wobei G_t der Schermodul der Partikelsubstanz ist. Der Ablauf der Filmbildung wird von Brown und Voyutskii^{87,88)} folgendermaßen erklärt: Durch die Verdampfung des Dispergiertwassers wird der Latex so aufkonzentriert, daß die Latexteilchen schließlich in dichtester Packung liegen, ohne zunächst deformiert zu werden. Wenn das Wasser beginnt, aus den interglobularen Zwischenräumen zu verdampfen, wird die Wasseroberfläche zwischen den Polymerkugeln zwangsläufig gekrümmt (Abb. 15). Dadurch entsteht der Kapillardruck $p = 2\sigma/r$, der die Partikeln aneinanderpreßt und deformiert. Die an den Latexteilchen adsorbierten Emulgatoren

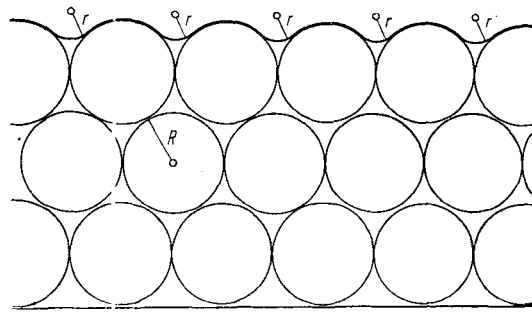


Abb. 15. Zur Filmbildung aus Kunststoff-Latices, nach⁸⁷⁾

werden an den Berührungsflächen der Kugeln entweder zur Auflösung im Polymeren oder in die Zwickel zwischen den Kugeln gezwungen, so daß die Polymeren von Partikel zu Partikel zusammenfließen und so dem Film seinen mechanischen Zusammenhalt geben.

Schluß

Die durch Emulsionspolymerisation hergestellten Latices können durch Koagulation, Versprühen in heißer Atmosphäre oder auf beheizten Walzen auf feste Polymerisate weiterverarbeitet werden, wie z. B. bei Buna oder Polyvinylchlorid. Ein großer Teil der Kunststoff-Latices wird jedoch direkt verwendet. Die speziellen Eigenschaften dieser Dispersionen werden durch Auswahl der Monomeren, Mischpolymerisation, durch geeignete Emulgier- und Verdickungsmittel, Einstellung passender Teilchengrößen dem jeweiligen Verwendungszweck (Anstrich, Beschichtung von Papier und Cellophan, Appretur von Textilien und Leder, Klebstoffe) angepaßt.

Eingegangen am 15. August 1960 [A 75]

⁸⁷⁾ G. L. Brown, J. Polymer Sci. 22, 423 [1956].

⁸⁸⁾ S. S. Voyutskii, ebenda 32, 528 [1958].

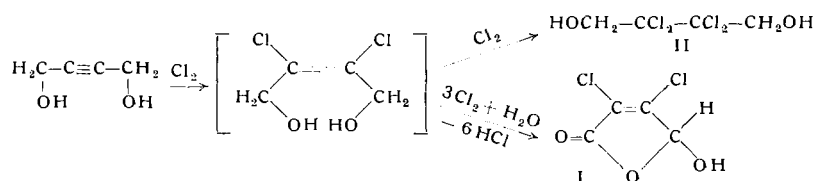
Zuschriften

Neue Synthese der Mucochloresäure

Von Dr. KARL DURY

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

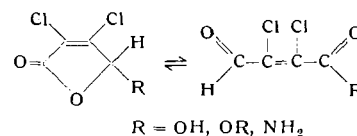
Beim Chlorieren von Butindiol in wäßriger Salzsäure bildet sich in exothermer Reaktion ein Kristallinat, das aus Mucochloresäure (I, Fp 126,5–127 °C) und 2.2.3.3-Tetrachlorbutandiol-(1.4) (II, Fp 256 °C) besteht.



Es ist bemerkenswert, daß keine Verharzung eintritt, wie sie sonst bei der Reaktion von Butindiol mit Chlor beobachtet wird. Noch einheitlicher verläuft die Reaktion in Gegenwart von 2 n

Schwefelsäure. Überraschenderweise tritt bei höherer Temperatur die Bildung des Tetrachlorbutandiols stark zurück und hört ab 90 °C ganz auf. Da einmal gebildetes Tetrachlorbutandiol unter diesen Bedingungen nicht verändert wird, ist anzunehmen, daß die höhere Temperatur den oxydativen Angriff des Chlors auf die Alkoholgruppen des Butindiols begünstigt.

Mucochloresäure bildet cyclische¹⁾ und offenkettige Derivate, so daß eine Ring-Ketten-Tautomerie angenommen werden kann:



Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 2,9 μ eine OH-Bande und bei 5,65 μ eine Bande, die für ein ungesättigtes Fünfring-Lacton charakteristisch ist. Aldehyd- bzw. Carboxylbanden fehlen²⁾.