

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

## Untersuchungen über die Emulsionspolymerisation des Acroleins

### Polymere Acroleine. 15. Mitteilung<sup>1</sup>

Von HARALD CHERDRON, ROLF C. SCHULZ und WERNER KERN

(Eingegangen am 24. Juni 1959)

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Die Polymerisation des Acroleins mit verschiedenen Emulgatorarten wird untersucht. Es zeigt sich, daß eine Lösung von Polyacrolein in wäßriger schwefliger Säure ein vorzüglicher Emulgator für die Emulsionspolymerisation von Acrolein mit Redox-Systemen ist. An diesem System wird der Einfluß der Emulgatorkonzentration  $S$ , der Initiatorkonzentration  $c_i$ , der Monomerkonzentration und der Temperatur geprüft. Man findet folgende Beziehungen:  $V_{Br} \sim S^{1/5}$ ;  $V_{Br} \sim c_i^{2/5}$ ; und  $V_{Br} \sim M$ . Die experimentellen Ergebnisse werden mit den nach der Theorie von SMITH und EWART zu erwartenden verglichen und diskutiert.

#### SUMMARY:

The polymerization of acrolein with several types of emulsifiers has been investigated. There is shown that a solution of polyacrolein in aqueous sulfur-dioxide is an excellent emulsifier for the emulsion polymerization of acrolein with redox systems. The influence of the concentration of emulsifier  $S$ , of the initiator  $c_i$  and of the monomer and also of the temperature has been studied. The following relations were found:  $V_{Br} \sim S^{1/5}$ ;  $V_{Br} \sim c_i^{2/5}$ ; and  $V_{Br} \sim M$ . The experimental data are discussed and compared with those expected from the theory of SMITH and EWART.

### I. Einleitung

Durch Polymerisation in wäßriger Lösung lassen sich Polyacroleine bis zu einem Molekulargewicht von etwa 30 000 herstellen. Um zu höhermolekularen Produkten zu gelangen, wurde die Polymerisation in wäßriger Emulsion untersucht.

Theoretische Vorstellungen über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation wurden zuerst von HARKINS<sup>2)</sup> publiziert. Für den Fall der Emulsionspolymerisation eines wenig wasserlöslichen Monomeren ergibt

<sup>1)</sup> 14. Mitteilung: A. HENGLEIN, W. SCHNABEL und R. C. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 31 (1959) 181.

<sup>2)</sup> W. D. HARKINS, J. Polymer Sci. 5 (1950) 217.

sich hiernach qualitativ folgendes Bild. Der Emulgator, der stets in Konzentrationen oberhalb der kritischen Micellkonzentration verwendet wird, bildet Micellen. Diese Emulgatormicellen nehmen erhebliche Mengen an Monomerem auf, die durch Diffusion über die wäßrige Phase aus den emulgierten Monomertröpfchen geliefert werden. Da pro Volumeneinheit Emulsion etwa  $10^8$  mal mehr Micellen als Monomertröpfchen vorhanden sind, wird ein durch Zerfall eines wasserlöslichen Initiators gebildetes Radikal sehr viel häufiger auf eine Micelle treffen als auf ein emulgiertes Monomertröpfchen. Die Polymerisation findet daher praktisch nur in den Micellen statt und verbraucht dort das Monomere, das durch Diffusion über die wäßrige Phase aus den Monomertröpfchen nachgeliefert wird. Die Micellen schwellen dabei an und gehen allmählich in Latexteilchen über, die aber viel kleiner als die ursprünglichen Monomertröpfchen sind; die Gesamtoberfläche der organischen Phase nimmt also zu. Dadurch wird immer mehr Emulgator adsorbiert, so daß schließlich dessen Konzentration unter die kritische Micellkonzentration sinkt und die Micellen verschwinden. Von nun an können keine neuen Latexteilchen mehr gebildet werden. Im weiteren Verlauf der Polymerisation verschwinden bei etwa 50 % Umsatz auch die Monomertröpfchen und alles noch vorhandene Monomere befindet sich nunmehr vollständig in den Latexteilchen.

Quantitativ lassen sich diese Verhältnisse mit der Theorie von SMITH und EWART<sup>3)</sup> erfassen. Wenn  $\rho$  die Radikalbildungsgeschwindigkeit ist und  $\mu$  die Geschwindigkeit, mit der das Volumen des Latexteilchens zunimmt, ferner  $S$  die Emulgatormenge pro ccm wäßrige Phase und  $a_s$  die (konstante) Grenzfläche, die von 1 g Emulgator besetzt wird, so gilt für die Zahl  $N$  der Latexteilchen pro ccm

$$N = k \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s \cdot S)^{3/5} \quad (1)$$

Da die Bruttogeschwindigkeit  $V_{Br}$  proportional  $N$  ist, findet man demnach folgende Abhängigkeiten:

$$V_{Br} \sim S^{3/5} \quad (2)$$

und (für den häufig vorkommenden Fall, daß  $\rho = k_1 \cdot c_1$  ist, wobei  $c_1$  die Initiatorkonzentration bedeutet):

$$V_{Br} \sim c_1^{2/5} \quad (3)$$

<sup>3)</sup> W. V. SMITH und R. H. EWART, J. chem. Physics **16** (1948) 592.

Durch eingehende Untersuchungen von BARTHOLOMÉ und Mitarbeitern<sup>4)</sup> konnten diese Beziehungen, die nur für wasserunlösliche Monomere streng gelten, experimentell bestätigt werden. Dieser guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment stehen aber Ergebnisse anderer Autoren gegenüber (zum größten Teil mit anderen Monomeren als Styrol), die oft sehr erheblich von der Theorie abweichen.

Im folgenden wird die Emulsionspolymerisation von Acrolein behandelt, also einem Monomeren, das sich zu 20 Vol.-% in Wasser löst. Es war demnach zu erwarten, daß Abweichungen von der Theorie auftreten.

## II. Versuchsergebnisse

Arbeitsweise: Da die Redoxpolymerisation eine gut reproduzierbare Methode zur Gewinnung von Polyacroleinen in wäßriger Lösung darstellt<sup>5)</sup>, haben wir dieses Verfahren auch bei der Emulsionspolymerisation angewendet. Das Redox-System bestand aus Kaliumpersulfat und Silbernitrat. Die Polymerisation wurde in einem Vierhalsrundkolben unter Reinstickstoff ( $< 10^{-3}\%$  O<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von 20 °C ausgeführt. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte gravimetrisch; die Viskositätsmessungen wurden in wäßriger SO<sub>2</sub>-NaCl-Lösung vorgenommen.

### 1. Polymerisation mit verschiedenen Emulgatoren

Verwendet man die in der Technik üblichen Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation des Acroleins, so beobachtet man folgendes. Das monomere Acrolein bildet sehr leicht stabile Öl-in-Wasser-Emulsionen, die auch nach längerem Stehen nicht aufrahmen. Sobald aber die Polymerisation einsetzt, bricht die Emulsion zusammen und der Reaktionsablauf gleicht eher einer Suspensions- als einer Emulsionspolymerisation. Auch die Umsätze und die Molekulargewichte unterscheiden sich nicht wesentlich von den unter vergleichbaren Bedingungen ohne Emulgator ausgeführten Polymerisationen. Dieses Bild ändert sich auch dann nicht, wenn man die Emulgatorkonzentration erhöht.

In Tabelle 1 sind für einige Emulgatortypen Zahlenwerte angegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Ergebnisse für die Suspensionspolymerisation aufgeführt.

<sup>4)</sup> E. BARTHOLOMÉ, H. GERRENS, R. HERBECK und H. M. WEITZ, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 334; H. GERRENS, Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer-Verlag 1959, S. 234.

<sup>5)</sup> R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **24** (1957) 141.

Tab. 1. Emulsionspolymerisation des Acroleins mit verschiedenen Emulgatoren in wäßrigem Medium

Ansatz: 100 ccm H<sub>2</sub>O, 0,3 g Emulgator, 40 ccm Acrolein, 0,45 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,28 g AgNO<sub>3</sub>; Polymerisationstemperatur: 20°C; Reaktionszeit: 60 Min.

Emulgator	Umsatz %	$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$ ***) l/g
ohne .....	26,8	3,71
Na-oleat .....	22,3	5,41
Hostapal W*) .....	27,5	5,20
Mersolat K 30**) .....	14,0	5,92
Polyäthylenoxyd P 6 .....	23,8	7,04
Polyvinylsulfonsaures-Na ....	20,3	7,40
PAC-SO <sub>2</sub> .....	70,2	19,20

\*) Kondensationsprodukt von Äthylenoxyd mit Alkylphenolen (Farbwerke HOECHST).

\*\*) Alkylsulfonat (Farbwerke HOECHST).

\*\*\*) Viskositätsmessungen in wäßriger SO<sub>2</sub>-NaCl-Lösung bei 20°C (siehe 5)). c = 10 g/l.

Neben niedermolekularen Substanzen wurden auch hochmolekulare Stoffe als Emulgatoren eingesetzt (siehe Tab. 1). Polyvinylalkohol ist ungeeignet, da er sowohl mit dem Monomeren als auch mit dem Polymeren reagiert<sup>6)</sup>. Mit Polyäthylenoxyd erhält man den gleichen Polymerisationsverlauf, wie er oben beschrieben wurde. Einen gewissen Emulgier-effekt auf das monomere und das entstehende polymere Acrolein zeigt polyvinylsulfonsaures Natrium. Es wird in seiner Wirksamkeit aber erheblich übertroffen von der Polyacrolein-Schwefligsäure-Additionsverbindung (PAC-SO<sub>2</sub>). Darüber soll im folgenden Abschnitt ausführlicher berichtet werden.

## 2. Polymerisation mit Polyacrolein-Schwefligsäurelösung als Emulgator

Fügt man zu einer 0,5prozentigen wäßrigen Lösung der Polyacrolein-Schwefligsäure-Additionsverbindung (PAC-SO<sub>2</sub>) monomeres Acrolein, so stellt man zunächst fest, daß die Löslichkeit des Monomeren in Wasser durch den Zusatz von PAC-SO<sub>2</sub> von 20 Volumenprozent auf 30 Volumenprozent erhöht wird. (Die Verbesserung der Löslichkeit organischer Stoffe in Wasser durch die solubilisierende Wirkung oberflächenaktiver Stoffe ist schon länger bekannt<sup>7)</sup>). Erhöht man die Monomerenkonzentration weiter, dann lassen sich schon durch kurzzeitiges Rühren sehr

<sup>6)</sup> R. C. SCHULZ, *Kunststoffe-Plastics* 6 (1959) 32.

<sup>7)</sup> F. A. BOVEY, I. M. KOLTHOFF, A. I. MEDALIA und E. Z. MEEHAN, *Emulsion Polymerization*, Intersci. Publ. New York 1955, S. 141-163.

stabile Emulsionen herstellen, die auch nach längerem Stehen nicht aufrahmen. 10 Minuten nach Zusatz der Redoxkomponenten verändert sich die Emulsion zusehends, nach weiteren 10–15 Minuten wird sie ziemlich viskos und nach 60 Minuten ist das Reaktionsgemisch geliert. Dabei steigt die Temperatur stark an, so daß man für gute Außenkühlung sorgen muß. Nach beendeter Polymerisation läßt sich das Polyacrolein bei Emulgatorkonzentrationen unter 1% durch Verdünnen mit Wasser auf das 6–8fache Volumen ausfällen; bei höheren Emulgatorkonzentrationen sind die Latices sehr stabil und müssen mit Aluminiumsulfat ausgeflockt werden. Die so erhaltenen Polyacroleine haben, je nach den Reaktionsbedingungen, Molekulargewichte von 100 000–300 000.

Um einen genaueren Einblick in den Verlauf der Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> zu bekommen, haben wir den Einfluß der Emulgator-, Initiator- und Monomeren-Konzentration und der Temperatur auf die Bruttogeschwindigkeit und die Molekulargewichte untersucht.

#### a) Einfluß der Emulgatorkonzentration

Nach Gleichung (2) sollte die Bruttogeschwindigkeit bei der Emulsionspolymerisation wasserunlöslicher Monomere mit der Potenz 0,6 der Emulgatorkonzentration ansteigen. Tabelle 2 und Abbildung 1 zeigen die Ergebnisse bei der Emulsionspolymerisation von Acrolein.

Tab. 2. Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator bei verschiedenen Emulgatorkonzentrationen

Ansatz: 50 ccm H<sub>2</sub>O, 20 ccm Acrolein, 0,45 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,28 g AgNO<sub>3</sub>; Polymerisationstemperatur: 20°C; Polymerisationszeit: 60 Min.

Emulgator		Umsatz nach 60 Min.			V <sub>Br</sub>	V <sub>Br</sub> · 10 <sup>3</sup>	η <sub>sp</sub> /c · 10 <sup>2</sup> *)
ccm	mg · cm <sup>-3</sup> wässr. Phase	g	%	Mol · l <sup>-1</sup>	% min <sup>-1</sup>	Mol · l <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	l/g
15	6,0	12,34	73,5	3,14	1,22	0,872	19,1
12,5	5,0	11,12	66,7	2,84	1,10	0,790	18,4
10,0	4,0	10,73	64,0	2,73	1,06	0,759	18,2
7,5	3,0	9,80	58,6	2,50	0,98	0,695	17,3
5,0	2,0	9,10	54,1	2,32	0,90	0,644	15,4
3,0	1,2	8,86	52,6	2,26	0,87	0,638	11,8
2,0	0,8	8,22	49,0	2,10	0,82	0,584	11,9
1,0	0,4	7,25	43,1	1,84	0,72	0,512	11,2
0	0	4,48	26,6	1,37	0,44	0,381	3,71

\*) Viskositätsmessungen in wäßriger SO<sub>2</sub>-Lösung bei 20°C (siehe <sup>5</sup>) c = 10 g/l.

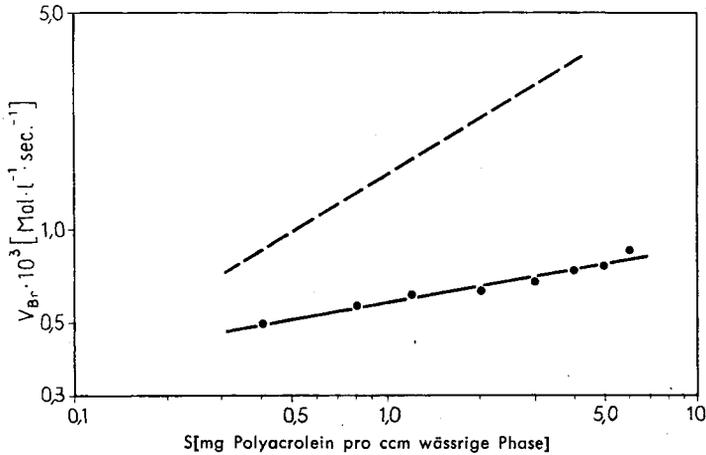


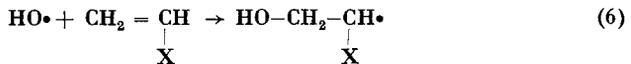
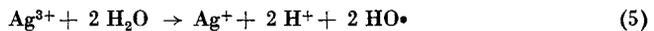
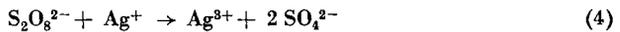
Abb. 1: Bruttogeschwindigkeit  $V_{Br}$  in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration  $S$  bei der Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator

Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung 0,17.

Die Abweichung von der theoretischen Geraden (---) mit der Steigung 3/5 ist offensichtlich. Eine Deutung dieses Verhaltens soll weiter unten gegeben werden.

### b) Einfluß der Initiatorkonzentration

Bei der Radikalpolymerisation ist die Bruttogeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Initiatorkonzentration  $c_i$ . Diese Beziehung gilt auch bei der Redoxpolymerisation des Acroleins mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/AgNO<sub>3</sub> in wässriger Lösung<sup>5)</sup>. Der Mechanismus der Polymerisationsauslösung mit diesem System ist nach WHITBY<sup>12)</sup> wie folgt zu formulieren:



Hieraus ergibt sich für die Geschwindigkeit der Radikalbildung:

$$\frac{d [HO\cdot]}{d t} \sim [Ag^{3+}] \quad (7)$$

und

$$[Ag^{3+}] \sim [S_2O_8^{2-}][Ag^+] \quad (8)$$

Die Reaktion verläuft demnach nach der 2. Ordnung. Für die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration gilt allgemein bei der Emulsionspolymerisation Gleichung (3):

$$V_{Br} \sim c_i^{2/5} \quad (3)$$

Bei der Emulsionspolymerisation des Acroleins mit  $K_2S_2O_8/AgNO_3$  ist nach oben Gesagtem für  $c_i$  das Produkt aus der Konzentration von Persulfat und Silbernitrat einzusetzen, so daß für diesen Fall Gleichung (3) lauten müßte:

$$V_{Br} \sim ([S_2O_8^{2-}][Ag^+])^{2/5} \quad (9)$$

In einer Versuchsreihe wurde bei konstanten Reaktionsbedingungen die Initiatorkonzentration über eine Größenordnung variiert. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 2 eingezeichnet und ergeben eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie, welche eine Steigung der Geraden von 2/5 fordert.

Tab. 3. Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen

Ansatz: 40 ccm H<sub>2</sub>O, 10 ccm Emulgatorlösung, 20 ccm Acrolein; Polymerisationstemperatur: 20°C; Polymerisationszeit: 60 Min.

K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> bzw. AgNO <sub>3</sub> mMol	mMol·l <sup>-1</sup>	[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ][Ag <sup>+</sup> ] (mMol·l <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Umsatz nach 60 Min.			V <sub>Br</sub> % min <sup>-1</sup>	V <sub>Br</sub> ·10 <sup>3</sup> Mol·l <sup>-1</sup> ·sec <sup>-1</sup>
			g	%	Mol·l <sup>-1</sup>		
2,480	35,4	1250	14,42	86,0	3,69	1,43	1,02
1,660	23,7	561	10,73	64,0	2,73	1,07	0,76
0,815	11,6	135	6,35	37,9	1,61	0,63	0,45
0,407	5,8	33,6	3,90	23,2	0,98	0,39	0,27
0,204	2,9	8,4	2,45	14,6	0,63	0,24	0,18

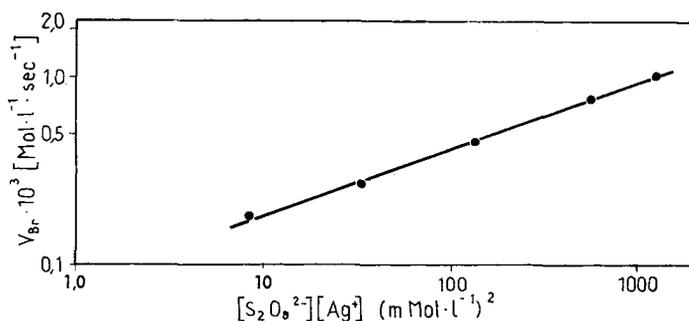


Abb. 2. Bruttogeschwindigkeit  $V_{Br}$  in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration  $[S_2O_8^{2-}][Ag^+]$  bei der Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator.

Steigung der Geraden: 2/5

c) Einfluß der Monomerkonzentration

Es ist bisher nur wenig experimentelles Material über den Zusammenhang zwischen Bruttogeschwindigkeit und Monomerkonzentration bei der Emulsionspolymerisation bekannt geworden. Beim Isopren findet MEDVEDEV<sup>8,9)</sup> eine Proportionalität zwischen der Bruttogeschwindigkeit und der Potenz 3/2 der Monomerkonzentration.

In Abbildung 3 sind Werte angegeben, die aus einer Versuchsreihe stammen, bei der Initiatorkonzentration, Emulgatorkonzentration und Temperatur konstant gehalten, aber die Monomerkonzentration variiert wurde. Vergleichsweise sind die entsprechenden Daten für die Polymerisation in wäßriger Lösung und Dispersion angegeben. Man erkennt aus der Kurve, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Acroleins schon durch Zugabe von 0,4 % PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator um das Zweifache erhöht wird. Es zeigt sich weiterhin, daß die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Monomerkonzentration innerhalb der Meßfehler sowohl bei der Polymerisation in wäßriger Lösung und Dispersion als auch in Emulsion mit PAC-SO<sub>2</sub> gleich ist. Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 3 ergibt sich:

$$V_{Br} \sim [M]$$

Tab. 4. Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator bei verschiedenen Monomerkonzentrationen

Ansatz: 80 ccm H<sub>2</sub>O, 20 ccm Emulgatorlösung, 0,90 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,56 g AgNO<sub>3</sub>; Polymerisationstemperatur: 20°C; Polymerisationszeit: 60 Min.

Vol.-%	c <sub>Monomeres</sub>		Umsatz nach 60 Min.		V <sub>Br</sub> · 10 <sup>3</sup> Mol · l <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup>
	Mol	Mol · l <sup>-1</sup>	g	Mol · l <sup>-1</sup>	
20	0,30	2,5	13,1	1,95	0,542
30	0,45	3,5	17,7	2,43	0,675
40	0,60	4,3	21,5	2,74	0,762
50	0,75	5,0	29,0	3,44	0,950
60	0,90	5,6	38,0	4,24	1,175

Die vorstehend beschriebenen Versuche mit PAC-SO<sub>2</sub> lassen sich auch mit einer SO<sub>2</sub>-freien wäßrigen Polyacrolein-Lösung<sup>10)</sup> durchführen. Allerdings liegen dann die Molekulargewichte der Polyacroleine wesentlich

<sup>8)</sup> S. MEDVEDEV und A. SHEINKER, Zhur. fiz. Khim. **29** (1955) 250.

<sup>9)</sup> S. MEDVEDEV, Internationales Symposium über Makromoleküle, Prag 1957. Collection Vol. **22** (1957) 174.

<sup>10)</sup> R. C. SCHULZ, Kunststoffe-Plastics **6** (1959) 34. R. C. SCHULZ, I. Löflund und W. KERN, Makromolekulare Chem. **32** (1959) 209.

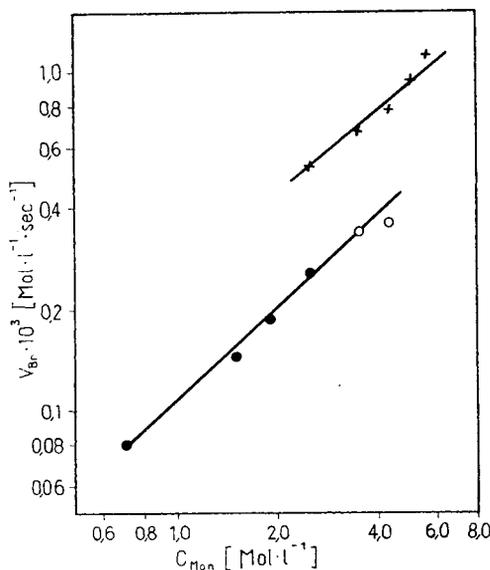


Abb. 3. Bruttogeswindigkeit  $V_{Br}$  in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bei der Polymerisation des Acroleins mit  $K_2S_2O_8/AgNO_3$  als Initiator

● = wäbrige Lösung; ○ = wäbrige Dispersion; + = Emulsion mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator (Emulgatorkonzentration = 0,4 % Polyacrolein)

unter den mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator erhaltenen Produkten. Möglicherweise hängt das mit der Überträgerwirkung der freien Aldehydgruppen zusammen. Da auch verschiedene Copolymere des Acroleins<sup>11)</sup> in wäbrigem SO<sub>2</sub> löslich sind, kann man auch diese Lösungen als Emulgatoren für die Homo- oder Copolymerisation des Acroleins oder anderer Monomere einsetzen\*).

#### d) Einfluß der Temperatur

Einer Temperaturänderung bei der Emulsionspolymerisation des Acroleins sind enge Grenzen gesetzt: Der niedrige Siedepunkt des Monomeren (52,5 °C) und der Gefrierpunkt des gesamten Reaktionsgemisches. Wenn man in einer Versuchsreihe die Temperatur zwischen 0 °C und 40 °C variiert, dann kann man einen Anstieg der Bruttogeswindigkeit bis etwa 30 °C beobachten; oberhalb dieser Temperatur fallen die Werte wieder ab. Die  $\eta_{sp}/c$ -Werte der Polymeren sinken mit steigender Polymerisationstemperatur. Die gleichen Verhältnisse konnten wir auch bei der Redoxpolymerisation des Acroleins in wäbriger Lösung feststellen<sup>5)</sup>.

<sup>11)</sup> R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **28** (1958) 197.

\* H. CHERDRON, als Diskussionsbeitrag angemeldet zum IUPAC Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959.

Tab. 5. Emulsionspolymerisation des Acroleins mit PAC-SO<sub>2</sub> als Emulgator bei verschiedenen Temperaturen

 Ansatz: 40 ccm H<sub>2</sub>O, 10 ccm Emulgatorlösung, 20 ccm Acrolein, 0,45 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,28 g AgNO<sub>3</sub>; Polymerisationszeit: 60 Min.

Temperatur °C	Umsatz nach 60 Min.			V <sub>Br</sub> % min <sup>-1</sup>	V <sub>Br</sub> · 10 <sup>3</sup> Mol · l <sup>-1</sup> · sec <sup>-1</sup>	η <sub>sp</sub> /c · 10 <sup>2</sup> *) l/g
	g	%	Mol · l <sup>-1</sup>			
0	3,89	23,1	0,99	0,39	0,275	25,9
10	10,00	59,5	2,54	0,99	0,705	21,1
20	10,73	64,0	2,73	1,07	0,758	19,2
30	13,34	79,5	3,41	1,32	0,950	10,3
40	11,28	67,2	2,87	1,12	0,797	6,8

 \*) Viskositätsmessungen in wäßriger SO<sub>2</sub>-NaCl-Lösung bei 20°C (siehe <sup>5</sup>). c = 10 g/l.

### III. Diskussion der Ergebnisse

Die vorstehend geschilderten Untersuchungen über die Emulsionspolymerisation des Acroleins haben gezeigt, daß eine echte Emulsionspolymerisation dieses Monomeren nur dann durchzuführen ist, wenn man als Emulgator die Polyacrolein-Schwefligsäure-Verbindung, deren SO<sub>2</sub>-freie Form oder Lösungen von Copolymerisaten des Acroleins in wäßrigem Schwefeldioxyd verwendet. Vergleicht man den nach der Theorie von SMITH und EWART zu erwartenden Einfluß der verschiedenen Variablen mit den experimentellen Ergebnissen, so findet man eine gute Übereinstimmung bei der Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration ( $V_{Br} \sim c_i^{2/5}$ ). Erhebliche Abweichungen treten aber auf bei Variation der Emulgatorkonzentration. Hier findet man  $V_{Br} \sim S^{1/5}$  statt  $V_{Br} \sim S^{3/5}$ . Für dieses anormale Verhalten dürften im wesentlichen folgende zwei Gründe maßgebend sein: die Wasserlöslichkeit des monomeren Acroleins (20 Vol.-%) und die Verwendung eines makromolekularen Emulgators.

Eine der Voraussetzungen der Theorie ist, daß sich das Monomere in Wasser nicht oder nur wenig löst. Deshalb wurde schon verschiedentlich die Wasserlöslichkeit als Grund für die Unstimmigkeit zwischen Experiment und Rechnung angegeben (vgl. z. B. <sup>13-15</sup>). Man kann sich vorstellen, daß bei der Emulsionspolymerisation wasserlöslicher Monomere zwei

<sup>12</sup>) G. S. WHITBY, M. D. GROSS, J. R. MILLER und A. J. COSTANZA, J. Polymer Sci. **16** (1955) 549.

<sup>13</sup>) E. TROMMSDORFF, Diskussionsbemerkung zu <sup>4</sup>).

<sup>14</sup>) J. T. O'DONNELL, R. B. MESROBIAN und A. E. WOODWARD, J. Polymer Sci. **28** (1958) 171.

<sup>15</sup>) D. M. FRENCH, J. Polymer Sci. **32** (1958) 395.

Konkurrenzreaktionen ablaufen: eine echte Emulsionspolymerisation in den Emulgatormicellen, bzw. Latexteilchen und eine Polymerisation in der wäßrigen Lösung. Beide unterscheiden sich in der Bruttogeschwindigkeit stark. Je besser ein Monomeres in Wasser löslich ist, ein um so höherer Anteil wird in wäßriger Lösung polymerisieren; damit wird, wegen der kleineren Polymerisationsgeschwindigkeit der Lösungspolymerisation, die Gesamtgeschwindigkeit erniedrigt.

Der zweite Grund für die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie ist die Verwendung eines makromolekularen Emulgators. Es ist sicher, daß man die Vorstellungen über die Micellbildung, wie man sie z. B. für Seifenmoleküle entwickelt und geprüft hat, nicht auf makromolekulare Stoffe übertragen kann. Bei Substanzen, deren Moleküle relativ klein und gestreckt sind, bilden sich leicht diskrete Micellen, die völlig unabhängig voneinander in der Lösung vorliegen. Bei Makromolekülen dagegen ist eine solche geordnete Aggregation wegen der komplizierten Molekülgestalt wesentlich schwerer. Lichtzerstreuungsmessungen<sup>14)</sup> zeigen, daß bei teilweise hydrolysiertem Polyvinylacetat keinerlei Micellbildungen in Wasser auftreten. Diese Aussagen gelten sicherlich auch für die Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung. Man muß also annehmen, daß ein einziges Emulgator-Makromolekül die Fähigkeit besitzt, viele Monomermoleküle zu emulgieren und daß der Ort der Polymerisation ein solches Makromolekül, bzw. mehrere „Zentren“ in demselben, ist. Dadurch wird natürlich der Stoffaustausch zwischen den einzelnen Bestandteilen einer Emulsion ein anderer sein, als dies beim Vorliegen diskreter Emulgatormicellen der Fall ist.

#### IV. Experimenteller Teil

##### 1. Reinigung des Monomeren

Das mit Hydrochinon stabilisierte Acrolein (DEGUSSA, Werk Mombach) wurde unmittelbar vor der Verwendung unter reinstem Stickstoff ( $< 10^{-3}\%$  O<sub>2</sub>) über eine 80 cm lange Füllkörperkolonne destilliert (Sdp. 52,5°C). Die graduierte Vorlage, die zur Verhinderung einer eventuellen Spontanpolymerisation einige Zentimeter blanken Kupferdrahtes enthielt, gestattete ohne Luftzutritt eine rasche Überführung des Destillates in das Polymerisationsgefäß. Das als Lösungsmittel verwendete Wasser wurde unter Einleiten von Stickstoff mehrere Stunden am Rückfluß gekocht.

##### 2. Darstellung der Emulgatorlösung

Man löst 10 g eines durch Redoxpolymerisation in wäßrigem Medium<sup>5)</sup> dargestellten Polyacroleins in 100 ccm gesättigter, wäßriger SO<sub>2</sub>-Lösung. Nach der vollständigen Auflösung (3–10 Stunden) dialysiert man zur Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds etwa 3 Tage lang und bringt dann die Lösung auf ein Volumen von 500 ccm. Unter Luft-

abschluß ist diese Lösung von PAC-SO<sub>2</sub> auch über längere Zeit haltbar. Zur Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds kann man statt der Dialyse auch einen Ionenaustauscher (Amberlite IR-4B) zu Hilfe nehmen. Allerdings waren die damit erhaltenen Ergebnisse teilweise schlecht reproduzierbar.

Die Emulgatorkonzentration wird in mg Polyacrolein pro ccm wäßrige Phase angegeben.

### 3. Ausführung der Polymerisation

Als Polymerisationsgefäß wurde ein Vierhalskolben mit Anschützaufsatz für den Rückflußkühler und KPG-Rührer, mit Tropftrichter, Thermometer sowie Stickstoff-Zu- und Ableitung, bzw. Vakuumleitung benutzt. Durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit reinstem Stickstoff ( $< 10^{-3}\%$  O<sub>2</sub>) wurde die Apparatur luftfrei gemacht und anschließend die gewünschte Menge Kaliumpersulfat in sauerstofffreiem Wasser von 20°C im Reaktionskolben gelöst. Dann wurde eine bestimmte Menge der oben beschriebenen Emulgatorlösung und aus einer graduierten Vorlage Acrolein zugegeben und durch Rühren eine stabile Emulsion hergestellt. Nach fünf Minuten wurde eine Lösung von Silbernitrat rasch zugetropft und unter stetigem Rühren und Einleiten von Stickstoff die Polymerisation bis zur gewünschten Reaktionszeit fortgeführt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit der 6–8fachen Menge Wasser verdünnt (gegebenenfalls unter Zusatz von Aluminiumsulfat), das Polymere abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Anschließend wurde das Polyacrolein in etwa 500 ccm Wasser suspendiert und erneut abgesaugt. Die Polymerisate wurden über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausführung der Viskositätsmessungen wurde an anderer Stelle<sup>6)</sup> ausführlich beschrieben.

Für geschickte experimentelle Hilfe bei der Durchführung der Versuche sei Herrn G. GEYER auch an dieser Stelle gedankt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der Firma DEGUSSA, Frankfurt-Main, sprechen wir für die Förderung dieser Untersuchungen unseren Dank aus.