

Betrachtungen zur Emulsionspolymerisation*

Von URS SOLLBERGER

Forschungsabteilung Chemikalien, Sandoz AG, Basel

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Taking the recent literature into account some physico-chemical aspects of emulsion polymerization are discussed. Micelle formation and hydration depend very specifically on the chemical constitution of the emulsifying molecule. This is shown by some examples.

Together with manufacturing considerations there is evidence of a strong correlation between the constitution of the emulsifying agent and the technological properties of the polymer.

1. Aufbau hochmolekularer Dispersionssysteme

Bei der Erzeugung von Polymerdispersionen mit optimalen kolloidchemischen Eigenschaften spielen grenzflächenaktive Stoffe eine erhebliche Rolle.

* Eingegangen am 3. April 1967.

In den Jahren nach 1930 beschäftigten sich zahlreiche Autoren, wie H. FIKENTSCHER¹, W. D. HARKINS u. a.², W. V. SMITH und R. H. EWART³, R. N. HAWARD⁴, um nur einige zu nennen, mit dem Mechanismus und der Kinetik der Emulsionspolymerisation. Zusammenfassende und erweiterte Darstellungen dieser Erkenntnisse wurden in letzter Zeit von E. BARTHOLOMÉ, H. GERRENS, R. HERBECK und W. M. WEITZ⁵ H. FIKENTSCHER, H. GERRENS und H. SCHULLER⁶, H. FIKENTSCHER⁷ veröffentlicht.

¹ H. FIKENTSCHER, *Angew. Chem.* 51 (1938) 433.

² W. D. HARKINS u. a., *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1428; *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 217.

³ W. V. SMITH u. a., *J. Chem. Physics* 16 (1948) 592.

⁴ R. N. HAWARD, *J. Polymer Sci.* 4 (1949) 273.

⁵ E. BARTHOLOMÉ u. a., *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 334.

⁶ H. FIKENTSCHER u. a., *Angew. Chem.* 72 (1960) 856.

⁷ H. FIKENTSCHER, *Kunststoffe* 53 (1963) 734.

Die Additionspolymerisation von emulgierten, äthylenisch ungesättigten Monomeren wird bei Zerfall eines Initiatorsystems durch die entstehenden Radikale gestartet. Polymerisationsort für Monomere mit geringer Löslichkeit in der kontinuierlichen wässrigen Phase ist die Emulgatormicelle. Mit zunehmender Hydrophilität des Monomeren (z. B. Styrol \rightarrow Vinylacetat \rightarrow Acrylsäure) verlagert sich die Polymerisationsreaktion aus der Micelle heraus in die wässrige Phase selbst. Nach H. V. TARTAR⁸ und W. D. HARKINS² beteiligen sich durchschnittlich etwa 40 bis 100 Emulgatormoleküle an der Bildung einer Micelle. Die Micellen nehmen Monomermoleküle in sich auf, welche dort je nach ihrer Polarität eine Orientierung erfahren⁹ und in dieser Lage zur Additionsreaktion angeregt werden. Dabei blähen sich die Emulgatormicellen – der Durchmesser für Kugelmicellen beträgt etwa 36 \AA ¹⁰ – durch die darin fortschreitende Polymerisation auf und schwimmen schließlich als Latexteilchen im kontinuierlichen wässrigen Medium. Der ursprünglich vorhandene Emulgator wird – je nach seiner Ansatzkonzentration – in mehr oder weniger zusammenhängender molekularer Schicht auf der Oberfläche der Latexpartikel adsorbiert sein. Sein kolloidchemisches Verhalten (Hydratation usw.) bestimmt weitgehend die Stabilität des gesamten Latex.

Zur Erzeugung feinteiliger Latices ist daher eine möglichst hohe Anzahl Emulgatormicellen notwendig.

Die Fähigkeit der Micellbildung ist eine Eigenschaft oberflächenaktiver Stoffe. Allgemein wird durch Zusatz von Tensiden zu wässrigen Lösungen deren Oberflächenspannung bis zu einem gewissen Grenzwert erniedrigt. Nach H. LANGE¹¹ und Raphael¹² liegt dieser für Alkylsulfate (Na-Salz) und Alkyl-(aryl-)polyglykoläther bei etwa 30–35 dyn/cm (bei 50°C bzw. 25°C gemessen). D. G. DAVIES und CH. R. BURY¹³ bezeichnen die Konzentration, oberhalb derjenigen kein weiteres Absinken der Oberflächenspannung beobachtet werden kann, oder anders gesagt, oberhalb derjenigen die Micellbildung beginnt, als kritische Micellkonzentration (CMC). Diese spezifische Stoffkonstante ist von der molekularen Konstitution der oberflächenaktiven Substanz abhängig.

Aus anwendungstechnischen Gründen werden in der Praxis vielfach Kopolymerdispersionen aus wenig wasserlöslichen Monomergemischen und mit möglichst geringer Teilchengröße ($< 0,5 \mu$) bzw. möglichst großer Teilchenzahl bevorzugt. Emulgatoren mit kleiner CMC können diese Forderung erfüllen.

In solchen Fällen liefert demnach die CMC ein brauchbares Kriterium zur Bewertung und Wahl des zu verwendenden Emulgators.

⁸ H. V. TARTAR, *J. Colloid Sci.* 14 (1959) 115.

⁹ E. GÖTTE, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56 (1950) 672.

¹⁰ G. S. HARTLEY u. a., *Proc. Roy. Soc.* 168 (1938) 420; *Kolloid-Z.* 88 (1939) 22.

¹¹ H. LANGE, vgl. K. LINDNER, *Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe*, S. 1332 (1964).

¹² RAPHAEL, *1^{er} congrès mondial de la détergence, Paris*, vol. 1, S. 52 (1964).

¹³ D. G. DAVIES und CH. R. BURY, *J. Chem. Soc.* 1930, 2263.

2. Bau des Emulgators

Emulgatoren sind wasserlösliche, mehr oder weniger polare Verbindungen mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil. Ein optimal ausgewogenes Verhältnis dieser beiden Anteile qualifiziert eine Substanz als Emulgator für die Emulsionspolymerisation. Die hydrophile Gruppierung bestimmt gleichzeitig den Ladungscharakter und damit die allgemein bekannte Klasseneinteilung des gesamten Moleküls in anionaktive, kationaktive, amphotere und nichtionogene Emulgatoren.

H. HOPFF und J. FÁKLA¹⁴ zeigen am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid Zusammenhänge auf, die zwischen Emulgatorkonstitution und Polymerisationsverlauf sowie den resultierenden Eigenschaften des Polymerisates bestehen. Die Wirksamkeit von Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Salzen von Fettsäuren nimmt mit der Kettenverlängerung des linearen Alkylrestes von C₈ nach C₁₈ zu. Ungesättigte Alkylreste, wie z. B. Oleyl-, üben einen hemmenden Einfluß aus, der ungefähr proportional mit der Zahl der Doppelbindungen pro Molekül zunimmt. Ähnliche Beobachtungen stammen von C. W. CARR u. a.¹⁵ und J. W. WILSON u. a.¹⁶ In der Arbeit von H. KÖLBEL, D. KLAMANN und P. KURZENDÖRFER¹⁷ sind Beziehungen zwischen Molekülbau, Oberflächenaktivität und Micellbildung dargestellt. Der Bau des hydrophoben Molekülteils beeinflusst maßgebend die Micellbildung (CMC):

Bei linearen Ketten ist mit steigender C-Zahl eine stetige Abnahme der CMC zu beobachten, wogegen bei entsprechenden Isomeren der umgekehrte Effekt erscheint. Ein aromatischer Kern in Alkyl-aryl-Verbindungen entspricht etwa einer formalen Kettenverlängerung um 3 bis 4 C-Atome¹⁸. Im Gegensatz zu Verzweigungen der Alkylketten ergibt die Dialkylierung des Benzolkerns eine Verstärkung der hydrophoben Natur der Verbindung.

Über oberflächenaktive Eigenschaften von nichtionogenen Emulgatoren vom Typus Alkyl-(aryl-)polyglykoläther geben die am III. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe (Köln 1960) von W. LUCK¹⁹, H. LANGE²⁰ und J. BOLLE²¹ vorgetragenen Arbeiten eine breite Übersicht. Im Gegensatz zu den ionischen Verbindungen besitzen nichtionogene Emulgatoren eine schwächere Polarität. Parallel dazu findet man veränderte Hydratationsverhältnisse:

¹⁴ H. HOPFF und J. FÁKLA, *Makromol. Chem.* 88 (1965) 54.

¹⁵ C. W. CARR u. a., *J. Polymer Sci.* 5 (1950) 191.

¹⁶ J. W. WILSON u. a., *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 530.

¹⁷ H. KÖLBEL u. a., *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Köln*, Band 1, S. 1 (1960).

¹⁸ R. G. PAQUETTE u. a., *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 686.

¹⁹ W. LUCK, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 264 (1960).

²⁰ H. LANGE, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 279 (1960).

²¹ J. BOLLE, *III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe* 1, S. 294 (1960).

Tabelle 1

Verbindung	CMC mMol/Liter	Temperatur °C	Methode	Literatur
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	8,1	25	Leitfähigkeit	24
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	8,1	25	Leitfähigkeit	24
$C_{11}H_{23}COONa$	26	25	Färbung	25
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OSO_3Na$	0,46	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OCH_2COONa$	0,15	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{13}H_{25}(OC_2H_4)_5OCH_2COONa$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23

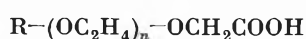
Die Hydrathülle kann man sich in Tropfenform, ausgebildet um die ganze Polyglykolätherkette mit Schwerpunkt gegen deren Ende hin, vorstellen. Dagegen wird sich im Falle ionogener Gruppen die Wasserhülle in Kugelform um den Ladungsmittelpunkt konzentrieren.

Diese Gesichtspunkte lassen die Zusammenhänge mit der guten Elektrolytverträglichkeit von nichtionogenen Polymerdispersionen deutlich werden.

Die Wirksamkeit dieser Emulgatoren, gemessen an der Höhe des Molekulargewichtes des Polymerisates, ist im Vergleich zu anionaktiven Verbindungen allerdings etwas niedriger¹⁴.

Salze von Äthercarbonsäuren und beschränkt auch Polyglykoläthersulfate vereinigen weitgehend die Eigenschaften von anionaktiven und nichtionogenen Emulgatoren in ein und demselben Molekül.

Äthercarbonsäuren der Formel



R = Alkyl C_{8-20} , Alkylaryl C_{12-24}

n = 1–40

lassen sich technisch aus Alkyl- bzw. Alkylarylpolyglykolätheralkoholen durch Reaktion mit einem Alkalisalz der Chloressigsäure in Gegenwart von Alkalihydroxyd einfach herstellen²². Der Molekülbau läßt den ionischen Doppelcharakter erkennen. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen nichtionogener Polyglykoläther, die infolge Dehydratation (Trübungserscheinung) eine Einbuße ih-

rer Wirksamkeit erleiden – grobteilige Polymerdispersionen durch Teilchenaggregationen –, zeigen Lösungen entsprechender Salze von Äthercarbonsäuren diese Eigenschaft nicht.



Durch geeignete Wahl der Alkyl- oder Alkylarylreste sowie durch Variation des Oxäthylierungs- und Carboxymethylierungsgrades lassen sich monomer- oder monomergemisch-spezifische Emulgatoren herstellen. Aus Untersuchungen von K. THEIMER und Mitarbeiter²³ geht hervor, daß die CMC von Polyglykoläthern und Äthercarbonsäuresalzen tiefer liegen als diejenigen von sulfatierten und sulfonierten Tensiden (Tabelle 1). Die Autoren führen diesen Umstand auf das Fehlen stärkerer elektrischer Ladungen bei den erstgenannten Verbindungen zurück.

Sowohl Oxäthylierung als auch Carboxymethylierung erniedrigen die CMC (Tabelle 2). Nach K. THEIMER²³ übt besonders letztere Reaktion einen um etwa Faktor 4 stärkeren Einfluß aus als jene.

L. HSIAO u. a.²⁶ schreiben den Polyglykoläthermolekülen eine schwache positive Ladung zu (Oxoniumionen). Entsprechende Elektrophoreseversuche weisen ebenfalls darauf hin²³.

Die zu Micellen zusammengelagerten Moleküle zeigen geringeren kationaktiven Charakter, was auf eine Selbstabschirmung der Molekülaggregate hindeutet. Elektrolyte wirken demnach hauptsächlich auf Einzelmolekel ein und werden auf die Micellen einen geringeren Einfluß

Tabelle 2

Verbindung	CMC mMol/Liter	Temperatur °C	Methode	Literatur
$(C_5H_{11})_2$  $(OC_2H_4)_{10}OH$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23
$(C_5H_{11})_2$  $(OC_2H_4)_{6,5}OCH_2COONa$	0,08	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{16}H_{35}(OC_2H_4)_{22}OH$	0,02	20–22	Oberflächenspannung	23
$C_{16}H_{35}(OC_2H_4)_{12}OCH_2COONa$	0,03	20–22	Oberflächenspannung	23

²² Schweizer Pat. 329 038 (1954/58), DBP 974 011 (1955/60). Schweizer Pat. 347 355 (1956/60), DBP 1 057 785 (1957/61), Sandoz.

²³ K. THEIMER und Mitarbeiter, unveröffentlichte Berichte.

²⁴ R. J. WILLIAMS u. a., *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 728.

²⁵ H. B. KLEVENS, *J. Amer. Oil Chemists Soc.* 30 (1953) 74.

²⁶ L. HSIAO, H. N. DUNNING und P. B. LORENZ, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 657.

ausüben. Dadurch wird das Eintreten von Tensidmolekülen in Micellen erleichtert und andererseits die CMC erniedrigt. Die Vorstellung bietet auch eine Erklärung für die erheblich höhere Elektrolytbeständigkeit von nichtionogenen oder mit Äthercarbonsäuren hergestellten Polymerlatices.

3. Polymerisationstechnik und Teilchengröße

Die Herstellung von Polymerdispersionen erfolgt nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren, wobei letztere infolge der Vielfalt der Kopolymerisattypen industriell größere Bedeutung besitzen. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Erfordernisse ist es wichtig, die Verteilungsfunktion der Latexpartikel durch Prozeßsteuerung zu kontrollieren.

Monomierzulauf zu der wässrigen Emulgator-Initiator-Lösung liefert Polymerdispersionen mit großer innerer Oberfläche, also mit einer großen Anzahl relativ kleiner Teilchen. Die Größenverteilung ist annähernd monodispers.

So können mit Salzen von Äthercarbonsäuren als Emulgatoren 30–50prozentige Acrylester-, Styrol- u. a. Kopolymerdispersionen mit durchschnittlichen Teilchengrößen von 0,1 bis 0,05 μ und 50- bis 60prozentige Schutzkolloid-freie Polyvinylacetatdispersionen mit Partikelgrößen von 0,3 bis 0,5 μ hergestellt werden.

K. HOFER²⁷ bestimmte die Teilchengröße mit Hilfe der Methode der Trübungsmessung. Durch mathematische²⁸ und graphische Auswertungen konnte er die Größenordnung dieser Teilchen abgrenzen. Bei Teilchenabmessungen im Lichtwellenlängenbereich besteht eine lineare Beziehung zwischen Trübung und Teilchenradius²⁸.

Der hie und da beobachtete Perlmutterglanz von in Glasgefäßen aufbewahrten Polymerdispersionen ist nach W. LUCK u. a.²⁹ auf eine außerordentlich einheitliche Teilchengröße zurückzuführen. Danach fügen sich die Teilchen an den Gefäßwandungen kristallgitterartig aneinander, was schließlich diese Erscheinung des Interferenzfarb-effektes ergibt.

Beim Emulsionszulauf, also dem Verfahren mit Vor-emulgierung des gesamten Ansatzes, resultieren im Falle hoher Emulgatorkonzentrationen Polymerisate mit stark polydisperser Größenverteilung. Diese Technik liefert im allgemeinen stabile Dispersionen.

Selbstverständlich sind weitere Prozeßvariable, wie pH-Einstellung, Reaktionstemperatur, Rührgeschwindigkeit und Geschwindigkeit der Monomierzugabe, von entscheidender Bedeutung auf die Kinetik und die Eigenschaften der Polymerisationsprodukte.

4. Technologische Aspekte

Die anwendungstechnischen Eigenschaften einer Polymerdispersion werden u. a. durch folgende Faktoren festgelegt:

- Monomere und deren Kombination,
- kolloidchemischer Aufbau (Teilchengröße und Größenverteilung).

Für viele Anwendungszwecke sind feinteilige, monodisperse Kunststofflatices erwünscht. Beispielsweise werden heute bei der Zurichtung von Ledern mit loser Struktur Imprägnierungsverfahren angewandt. Dabei lagert man Polymerteilchen in die losnarbigen Schichten ein und füllt diese auf. Die Eindringtiefe ist u. a. eine Funktion der Größenordnung der Partikel (etwa 0,05 μ). Es gelingt, durch derartige Einlagerung von geeigneten Polymerisaten eine Verbesserung der Reißfestigkeit von 50 bis 90% zu erzielen³⁰. Bei Verwendung von gröberen Dispersionen ($> 0,2 \mu$) können die Latexteilchen lediglich an der Oberfläche der primären Kollagenfasern adsorbiert werden, deren Abstand etwa 0,5 μ beträgt. Ähnliche Verhältnisse sind bei der Kunstharzleimung von Papiermassen (neuerdings werden auch kationaktive Latices verwendet) und der Herstellung von Faser-vliesen anzutreffen. Daneben ist die Papierindustrie ein Großverbraucher von relativ feinteiligen Dispersionen (0,1 bis 0,3 μ) zum Streichen und Beschichten von verschiedenen Papiersorten.

Im Textildruck verarbeitet man pigmentierte, schutzkolloidhaltige Dispersionen zusammen mit Lösungsmitteln und gegebenenfalls Verdickungsmitteln zu Druckpasten.

Die wohl größte Menge an Polymerdispersionen gelangt auf dem Gebiet der Anstrichmittel zum Einsatz. Ausreichende Lagerstabilität und Verträglichkeit mit Pigmenten, Füllstoffen, Lösungsmitteln usw. kennzeichnen diese Erzeugnisse. Gemische aus Schutzkolloiden und Emulgatoren verschiedenen Typs ermöglichen es, die kolloidalen Eigenschaften über einen weiten Bereich zu variieren und den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Beispielsweise kann durch geringe Partikelgröße ($< 0,2 \mu$) des Bindemittels ein hoher Glanz des Anstrichfilms erzielt werden. Mit zunehmendem Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen erleiden die getrockneten Filmschichten starke Wasserquellung. Im Gegensatz zur Verwendung von Äthercarbonsäuren werden beim Einsatz von Sulfonaten und Sulfaten als Polymerisationsemulgatoren schlechte Filmhaftung und in Anwesenheit von unedlen Metallen Korrosionserscheinungen festgestellt³¹.

Die Mitteilungen der Herren K. HOFER und K. THEIMER von der Firma Sandoz AG, Basel, werden bestens verdankt.

²⁷ K. HOFER, unveröffentlichte Berichte.

²⁸ H. A. STUART, *Das Makromolekül in Lösung*, Band II, Springer-Verlag, 1953.

²⁹ W. LUCK u. a., *Naturwiss.* 50 (1962) 485, 494.

³⁰ V. J. JELISEJEVA, *Das Leder* 1963, 193.

³¹ G. SCHULZ, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 64 (1962) 331.