

Emulsionspolymerisation

1. Aufgabenstellung

Ziel dieses Praktikumversuchs ist es, die Grundlagen der Emulsionspolymerisation kennenzulernen. Dafür wird die Polymerisation im Labormaßstab am Beispiel von Polymethylmethacrylat (PMMA) durchgeführt.

2. Grundlagen

Die Emulsionspolymerisation ist eines der wichtigsten Verfahren für die großtechnische Herstellung von Polymeren. Bereits seit den 1930er Jahren wird dieses Verfahren angewendet. Große Bedeutung erlangte es durch die Herstellung von Synthesekautschuk aus Butadien und Styrol.^{1,2} Heutzutage werden neben Styrol/Butadien hauptsächlich Vinylacetathomo- und copolymere und Polyacrylester hergestellt.¹

Die Emulsionspolymerisation beschränkt sich im Wesentlichen auf die radikalische Polymerisation in Wasser. Sie zählt zusammen mit der Suspensionspolymerisation zu den radikalischen Polymerisationen in heterogener Phase. Grundprinzip ist dabei ein wasserunlösliches oder partiell lösliches Monomer in Wasser zu dispergieren und in diesem Zustand zu polymerisieren.³ Um dies umzusetzen werden bei der Emulsionspolymerisation Emulgatoren und wasserlösliche Initiatoren verwendet. Emulgatoren sind grenzflächenaktive Stoffe, meist Tenside, mit deren Hilfe das Monomer in Form von Monomertröpfchen solubilisiert wird. Oberhalb einer bestimmten Konzentration bilden Tenside Mizellen. Diese Konzentration wird als kritische Mizellbildungskonzentration, oder kurz als CMC (engl. *critical micelle concentration*) bezeichnet. Die Tenside stabilisieren die Monomermoleküle und die durch die Polymerisation entstandenen Latexteilchen, welche mit 20-300 nm deutlich kleiner sind als die Monomertröpfchen (μm Bereich).⁴ Durch die Verwendung von wasserlöslichen Initiatoren startet die Polymerisation nicht in den Monomertröpfchen, sondern in der wässrigen Phase. Der Initiator zerfällt üblicherweise in Radikale, welche das in geringer Konzentration vorhandene Monomer in der wässrigen Phase initiieren. Die so entstandenen Polymerradikale bzw. Oligomerradikale diffundieren in

die Mizellen, in denen das weitere Kettenwachstum stattfindet. Theoretisch können die Polymerradikale auch in die Monomertröpfchen diffundieren. Statistisch gesehen ist allerdings die Konzentration der Mizellen um ein Vielfaches höher, wodurch die Polymerisation in den Monomertröpfchen als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann.^{2,4} In Abbildung 1 sind die unterschiedlichen, bei einer Emulsionspolymerisation vorkommenden, Spezies dargestellt.

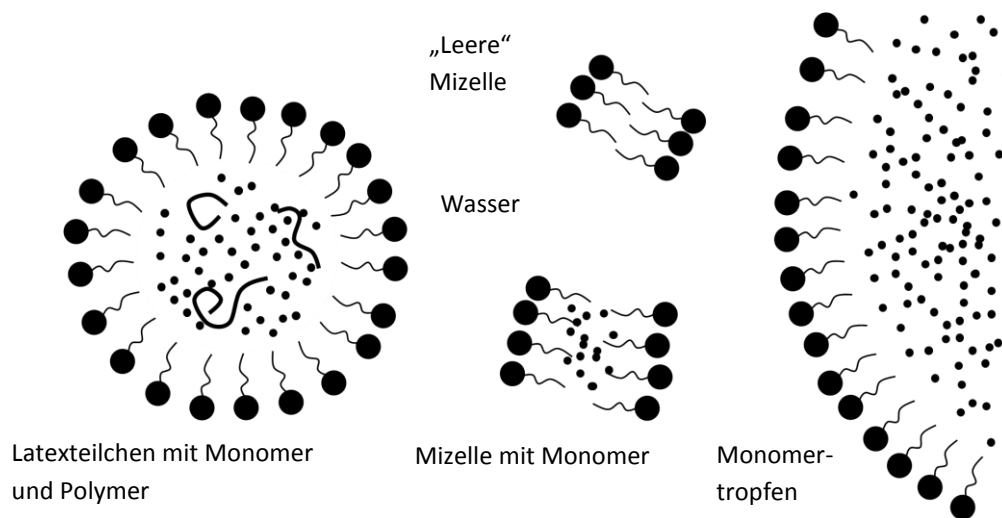


Abb.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Spezies bei einer Emulsionspolymerisation (geändert nach ⁵).

Aus den Monomertröpfchen diffundieren nun Monomermoleküle über die wässrige Phase in die Mizellen.³ Gleichzeitig lagern sich neue Tensidmoleküle an der Mizelle an um diese weiterhin zu stabilisieren. Die Polymerkette wächst so lange weiter bis ein weiteres Radikal in die Mizelle eindringt. Aufgrund der geringen Größe eines solchen „Nanoreaktors“ ist es unwahrscheinlich, dass beide Radikale gleichzeitig existieren. Es kommt zum Kettenabbruch. Die Polymerisation ist nun vorübergehend „stillgelegt“. Aufgrund des Überschusses an Initiator können aber immer wieder neue Radikale in die Mizelle diffundieren und so das Kettenwachstum fortsetzen oder eine neue Polymerisation starten. Diese verläuft so lange weiter bis alle Monomermoleküle verbraucht sind.⁵

Aufgrund dieses besonderen Reaktionsablaufs, bei dem die Polymerisation in „Nanoreaktoren“ stattfindet, ergibt sich auch eine spezielle Reaktionskinetik. In Abbildung 2 ist der schematische Verlauf dieser Kinetik dargestellt.

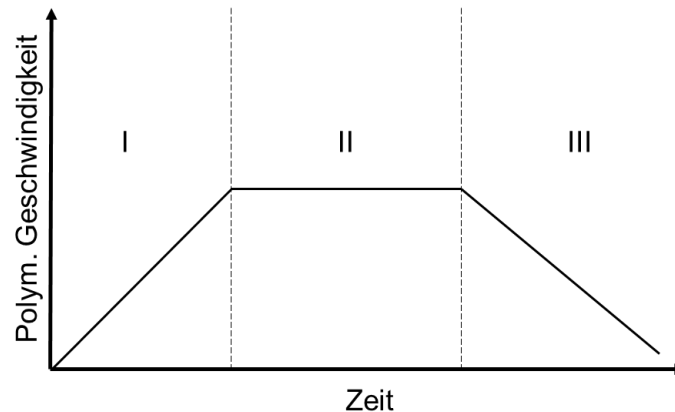


Abb.2: Schematischer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Emulsionspolymerisation mit Unterteilung in drei Phasen (geändert nach ⁴).

Der Ablauf wird in drei Phasen eingeteilt: I lineare Phase, II stationäre Phase, III abfallende Phase.⁴ Die erste Phase entspricht der Initiierung und dem beginnenden Kettenwachstum mit dem in den Mizellen vorhandenen Monomer. Da zu Beginn genügend freie Mizellen vorhanden sind, kann jedes gebildete Radikal eine neue Polymerisation starten, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit linear steigt. In der zweiten Phase, der stationären Phase, wird dann das aus den Monomertröpfchen nachgelieferte Monomer polymerisiert. Zudem gibt es keine freien Mizellen mehr, sodass jedes in eine Mizelle eindringendes Radikal die Polymerisation entweder aktivieren oder stoppen kann. In dieser Phase findet somit in der Hälfte der Mizellen die Polymerisation statt und in der anderen ist sie stillgelegt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. In der dritten Phase sinkt die Geschwindigkeit ab, da das restliche Monomer verbraucht wird.^{3,4}

Die Reaktionsgeschwindigkeit in der stationären Phase kann durch die SMITH-EWART-Theorie beschrieben werden. Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

- die Teilchenanzahl ist konstant
- die Größenverteilung der Teilchen ist relativ monodispers
- Desorption von freien Radikalen aus den Mizellen findet nicht statt und
- jeder Eintritt eines freien Radikals in die Mizelle bewirkt abwechselnd den Abbruch oder den Start eines Kettenwachstums (nur ein Radikal pro Mizelle)⁶

$$R_p = k_p [M]_p \frac{nN_p}{N_A} \quad (1)$$

Dabei beschreibt R_p die Reaktionsgeschwindigkeit, k_p Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums, $[M]_p$ die Monomerkonzentration in den Mizellen, n die Anzahl der freien Radikale pro Mizelle, N_p die Anzahl der Mizellen und N_A die Avogadro-Konstante. Da es in der stationären Phase entweder ein Radikal oder keines in den Mizellen gibt, kann die Anzahl der Radikale mit $n=0,5$ angegeben werden. Weiterhin sind die Anzahl der Mizellen und die Monomerkonzentration konstant, wodurch auch die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Phase konstant ist.⁶

3. Versuchsdurchführung

Die Emulsionspolymerisation wird in einem temperierbaren Reaktor mit KPG-Rührer durchgeführt. Um den Stabilisator vom Monomer abzutrennen, wird das Methylmethacrylat (MMA) über eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gesäult (vom Assistenten durchgeführt). Der Reaktor wird mit 100 ml entionisiertem Wasser gefüllt und mittels Thermostat auf 40 °C temperiert. Zum Entgasen wird ca. 30 min lang Stickstoff mit einer langen Kanüle durch das Wasser geleitet (Vorsicht: Kanüle darf sich nicht im Rührer verfangen). Danach werden 2 ml entgastes Wasser für die Initiatorlösung entnommen. Als Tensid werden 1,5 g Natriumdodecylsulfat eingewogen und über einen Feststofftrichter in den Reaktor überführt. Anschließend werden 11,5 ml gesäultes MMA langsam hinzugegeben. Nach ca. 10 min stellt sich ein Gleichgewicht ein. In der Zwischenzeit werden 168 mg Ammoniumperoxodisulfat eingewogen und in den zuvor entnommenen 2 ml entgasten Wasser gelöst. Diese Initiatorlösung wird langsam der Reaktionslösung zugeführt. Die anschließende Reaktionszeit beträgt 60 min. Nach beenden der Reaktion wird die Emulsion in Methanol gleitet. Der so entstandene Niederschlag wird über einen Trichter mit Filterpapier abgenutscht (Filterpapier wiegen, Ausbeuteberechnung) und im Trockenschrank getrocknet. Weiterhin wird für eine qualitative Aussage das Produkt mittels Infrarotspektroskopie vermessen.

4. Fragen

Wie entstehen Mizellen?

Wie läuft eine Emulsionspolymerisation ab? Kinetik der Emulsionspolymerisation.

Vor- und Nachteile der Emulsionspolymerisation?

Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen Emulsions- und Suspensionspolymerisation?

5. Literatur

- (1) Distler, D. Einführung. In *Wäßrige Polymerdispersionen*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005; pp. 1–12.
- (2) Distler, D. Herstellung Polymerdispersionen. In *Wäßrige Polymerdispersionen*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005; pp. 13–21.
- (3) Gilbert, R. G. *Emulsionpolymerization mechanistic approach*; Academic Pr, 1995.
- (4) Chern, C. S. EmulsionpolymerizationMechanisms kinetics. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443–486.
- (5) Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *PolymerSynthesisTheory Practice: fundamentals, methods, experiments*; Braun, D., Ed.; Springer Science & Business Media, 2005.
- (6) Smith, W. V.; Ewart, R. H. Kinetics Emulsion Polymerization. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 592–599.