

BSc-CHE-MC1 – Einführung in die Makromolekulare Chemie

Teil 3: Polymerisationsverfahren

PD Dr. habil. Alla Synytska

Abteilung Polymergrenzflächen / Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

synytska@ipfdd.de

<http://www.ipfdd.de/en/organization/departments/institute-of-physical-chemistry-and-polymer-physics/departments/polymer-interfaces/>

<http://www.ipfdd.de/en/organization/personal-homepages/dr-habil-alla-synytska/group/>

Vorlesung 8/ Kapitel 3 / Dresden, 07.06.2019

Hinweis: VL Folien beinhalten nur einen Teil des Materials.

Weitere Informationen dazu wurden an die Tafel geschrieben!

Radikalische Polymerisation

Kapitel 1/ VL5: Grundlagen, Mechanismus, Radikalbildung & Initiatoren, Monomere

Kapitel 2/ VL6 & VL7: Kinetik der radikalischen Polymerisation

Kapitel 3/ VL8: Polymerisationsverfahren

Radikalische Polymerisation

Kapitel 1/ VL5: Grundlagen, Mechanismus, Radikalbildung & Initiatoren, Monomere

Kapitel 2/ VL6 & VL7: Kinetik der radikalischen Polymerisation

Kapitel 3/ VL8: Polymerisationsverfahren

Polymerisationsverfahren

- **Lösungspolymerisation**

I + M + P in Lösemittel löslich

- **Fällungspolymerisation**

I+ M in Lösemittel löslich; Polymer in Lösemittel unlöslich

- **Substanzpolymerisation**

Polymer in M löslich

- **Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)**

- **Emulsionspolymerisation**

Reaktionsmedium: Wasser

Initiator: wasserlöslich, z.B. Redox

Monomer: wasserlöslich

Additiv: Tensid z.B. SDS

Polymerisationsverfahren/Lösungspolymerisation

I + M + P in Lösemittel löslich

Vorteile:

- **Abführung** der **Polymerisationswärme** durch Lösungsmittel
- homogene Reaktion
- Einfach (Rad./ Anionik/Kationik)

Nachteile:

- Aufarbeitung (Lösemittel, Preis)
- Viskosität wird schnell hoch

Technischer Einsatz, wenn die Verarbeitung / Verwendung des Polymers aus **Lösung** erfolgt:

z.B. Lacke, Imprägnierstoffe, Klebstoffe, Faserspinnen aus Lösung

Polymerisationsverfahren/Fällungspolymerisation

I+ M in Lösemittel löslich; Polymer in Lösemittel unlöslich

→ Polymer fällt bei relativ niedrigen Umsätzen aus

z.B. Acrylnitril in Wasser; Styrol in Alkoholen (andere Kinetik als in Lösung)

Vorteile:

→ gute Wärmeabfuhr

→ leichte Abtrennung des Polymers möglich (pulverförmig abgeschieden, zB poröses PVC, Partikel Durchmesser von 100-150 μm)

→ kontinuierliches Verfahren

→ Viskositätsanstieg begrenzt

Nachteile:

→ Lösemittel/ Aufarbeitung

→ Polymerisationsgrad begrenzt

Polymerisationsverfahren/Substanzpolymerisation

Polymer in M löslich

Vorteile:

- kein Lösemittel
- prinzipiell einfach

Nachteile:

- Gel-Effekt / Trommsdorff-Effekt (siehe VL7)
- Schwierige Wärmeabfuhr
(erhöhte Viskosität, zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit)

PMMA-Scheiben

- η wird schnell hoch

Lösungen für die industrielle Anwendung:

- Polymerisation bis zu niedrigem Umsatz und Entfernung des Monomers (z.B. PE)
- Trennung in Vorpolymerisation mit großem Wärmeaustausch und Nachpolymerisation (z.B. PS)

Polymerisationsverfahren/Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)

→ Monomer und Suspensionsmedium (meist Wasser) nicht mischbar
(Restkonzentrationen aber immer löslich)

→ Initiator im Monomer löslich

→ Suspensionsstabilisatoren:

Schutzkolloide (wasserlösliche Polymere):

Polyvinylalkohol,
Methylcellulose

Pickering-Emulgatoren (wasserunlösliche anorganische Verbindungen):

Magnesiumsilikate,
Aluminiumhydroxid,
Bariumsulfat

Abhängig vom Mischungsverhältnis und Rührgeschwindigkeit Ausbildung von **kugelförmigen Suspensionstropfen** mit Durchmessern von 0,05 - 0,4 cm, welche auspolymerisieren.

Polymerisationsverfahren/Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)

Vorteile:

- Wassergekühlte Substanzpolymerisation/ gute Wärmeabfuhr
- Wasser – billiges Reaktionsmedium
- Polymer liegt nach Polymerisation als „Kügelchen“ / Perlen (Durchmesser von 100-150 μm)

Nachteile:

- geht nicht mit ionischer Polymerisation
- Stabilisator im Produkt

Polymerisationsverfahren/Suspensionspolymerisation (Perlpolymerisation)

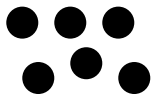
Beispiele:

Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat,
Copolymere mit diesen Polymeren

Polystyrol Schaum (Styropor)/BASF

Zugabe von **Schaumbildnern**: Butan, Pentan, Hexan

Suspensionspolymerisation von Styrol unter Druck in Gegenwart von Pentan liefert Polystyrolperlen mit Pentaneinschlüssen, die bei erhöhter Temperatur aufgeschäumt werden.



Erwärmen auf
→
 $T_G \sim 100 \text{ °C}$



Quelle: www.wikipedia.de

Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation)

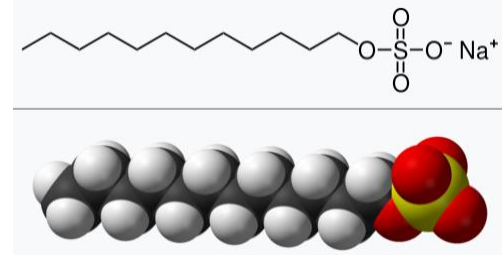
Reaktionsmedium: Wasser

Initiator: wasserlöslich, z.B. Redox

Monomer: wasserlöslich

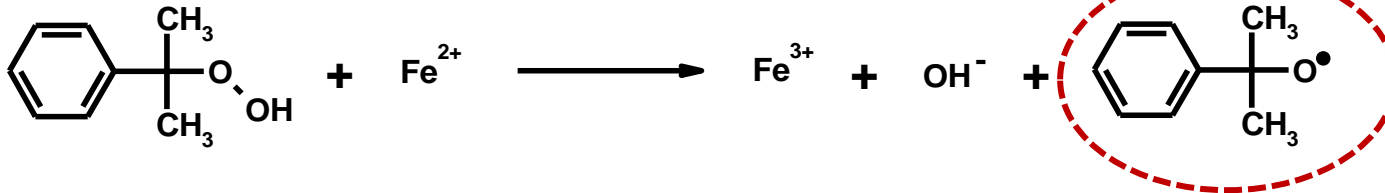
Additiv/Emulgator:

Tenside z.B. Sodium dodecylsulfate SDS

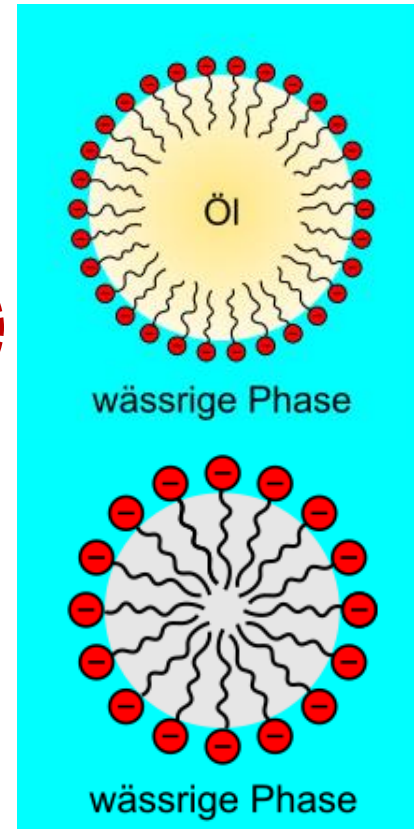
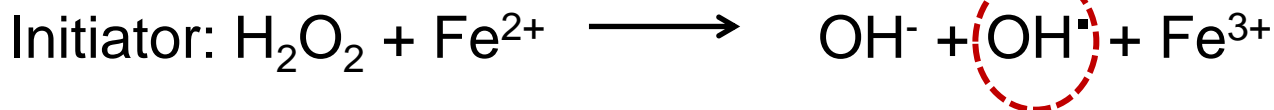


Redoxsystem aus

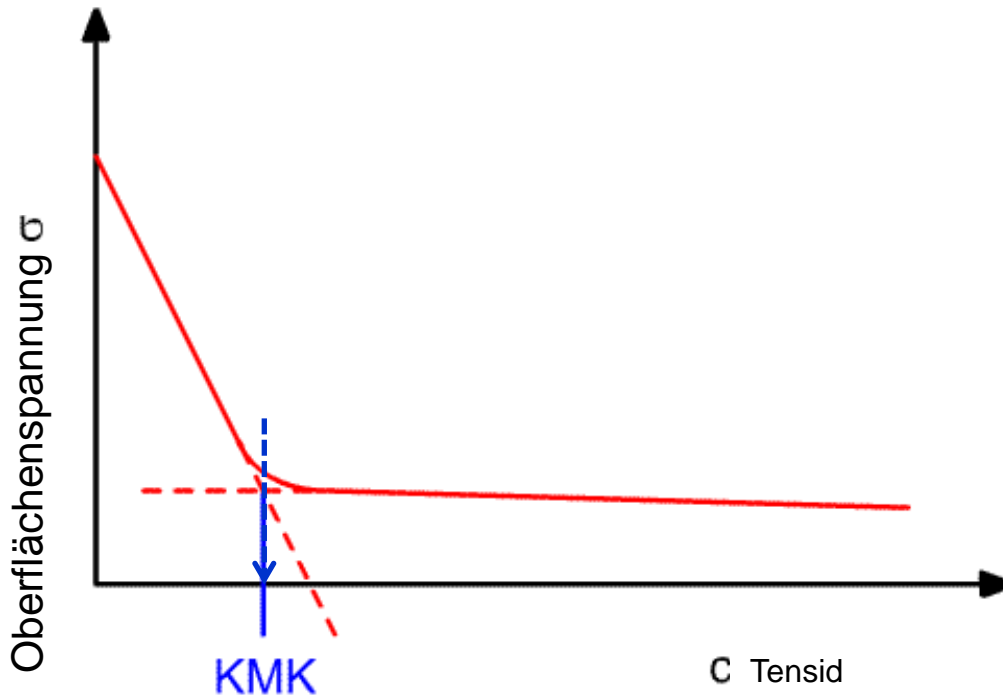
Cumolhydroperoxid mit Fe^{2+}



Wasserstoffperoxid mit Fe^{2+}



Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation



Bei Tensidkonzentrationen kleiner als die KMK (Kritische Mizellbildungskonzentration), lösen sich die Tensidmoleküle in Wasser und lagern sich an die Grenzfläche Wasser/Luft an

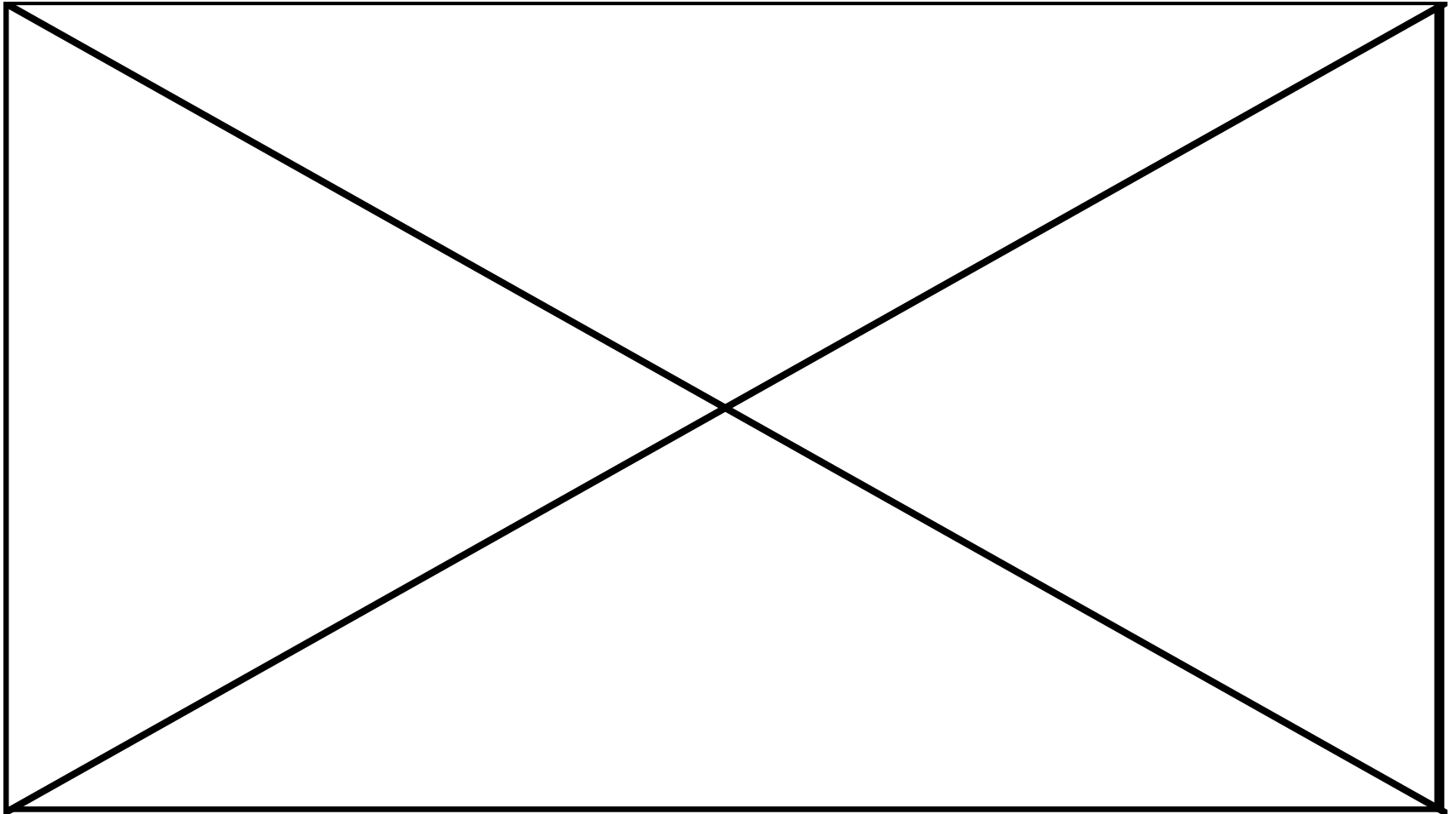
→ Abfall der Oberflächenspannung

Ab der KMK Ausbildung von Mizellen

→ Oberflächenspannung annähernd konstant

Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Kritische Mizellbildungskonzentration (KMK)



Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Ablauf

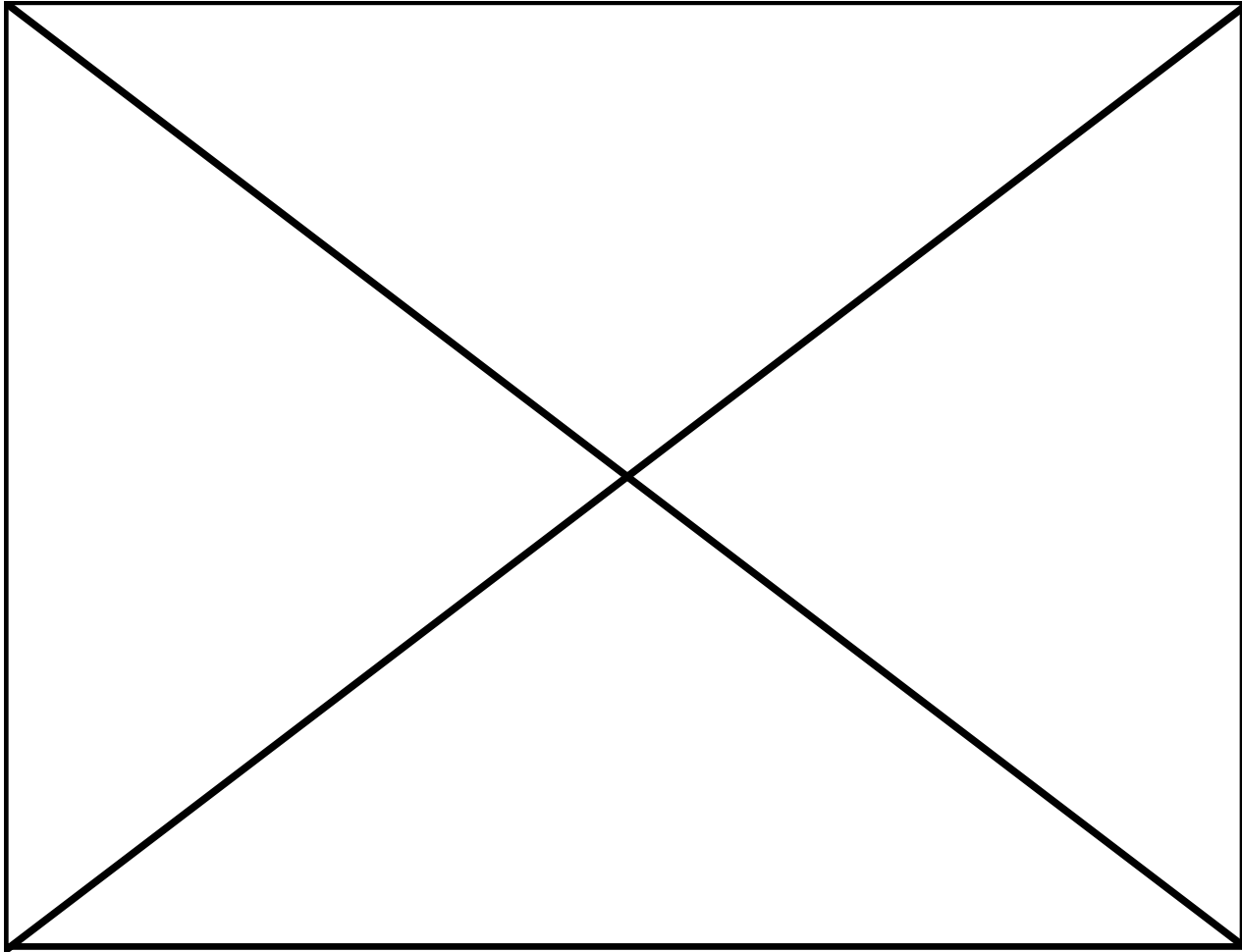
Ansatz:

Tensid (oberhalb KMK) lösen $\rightarrow 10^{18}$ Mizellen pro cm^3

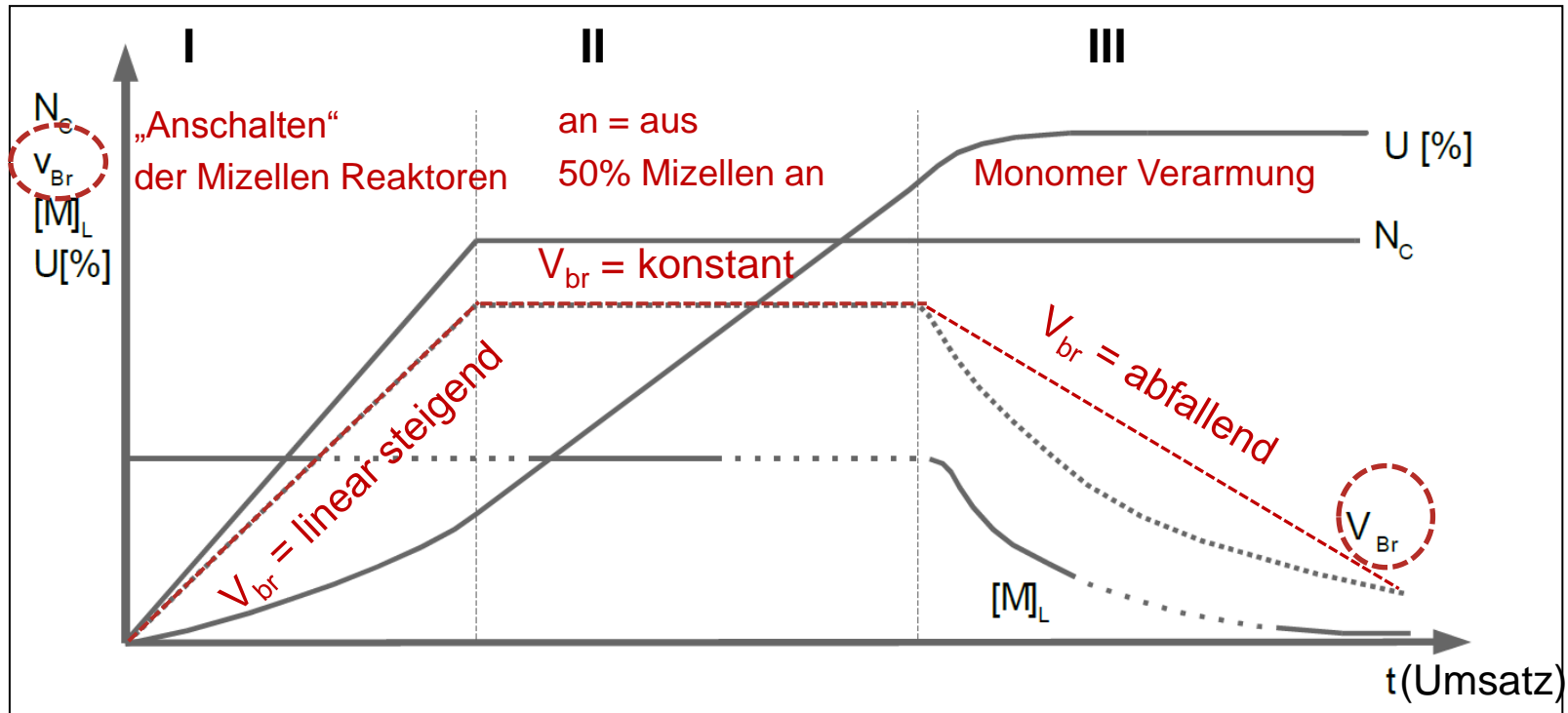
Monomer zugeben und in Tröpfchen dispergieren $\rightarrow 10^{10}$ Monomertröpfchen pro cm^3 (Größe 0,1 – 1 mm) und Diffusion von Monomer in Mizellen

Initiator in wässriger Phase lösen

Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation



Besondere Kinetik der Emulsionspolymerisation



Phase I:
Phase der
Teilchenbildung

Phase II:
Polymerisation in
Latexteilchen bei
Nachlieferung von
Monomeren aus
Monomertröpfchen

Phase III:
Polymerisation nach
Verschwinden der
Monomertröpfchen

Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Ablauf

Phase I: Initiatorzerfall in der wässrigen Phase/ V_{br} linear ansteigend

Initiierung in wässriger Phase und Diffusion der Primär- und Oligomerradikale in die Mizellen

→ **Polymerisation** in der **Mizelle**

(Statistisches Argument: 10^{18} Mizellen zu 10^{10} Tröpfchen)

Phase II: Nach ca. 15% Umsatz → alle Mizellen mit Polymer gefüllt

→ keine neuen Partikel

→ weitere Polymerisation nach Diffusion weiterer Monomere in die Mizellen

Bei der Polymerisation liegt im Schnitt nur ein wachsendes Polymerradikal in einer Mizelle vor. Beim zweiten eindiffundierten Radikal kommt es zum Abbruch.

Phase III: nach 40 - 60% Umsatz → alle Monomertröpfchen verbraucht

→ Anzahl der Polymerpartikel konstant

Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Vorteile:

- Kontrolle der Abbruchreaktion durch Bildung der Radikale in der wässrigen Phase **und** Diffusion der einzelner Radikale in die Mizelle
- Eindringen der Radikale reguliert über:
 - Emulgatorkonzentration → Mizellenanzahl
 - hohes Molekulargewicht
- 50% des Gesamtvolumens ist Wasser
 - geringe Viskosität
 - leichte Abführung der Polymerisationswärme
- Direkte Erzeugung einer Emulsion aus ~ 0,1 µm Polymerpartikel mit einem Polymergehalt von ca. 50 Gew.-% in Wasser
 - direkter Einsatz der Emulsion (z.B. als Wandfarbe)

Nachteil:

- Tensidrückstände im Polymer

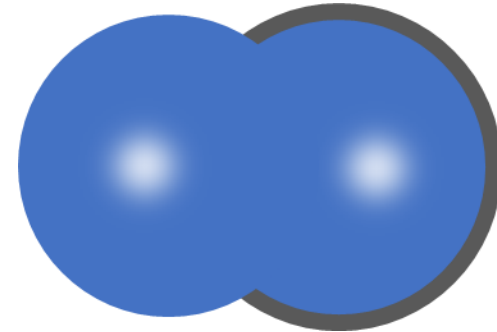
Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Beispiele aus eigener Forschung

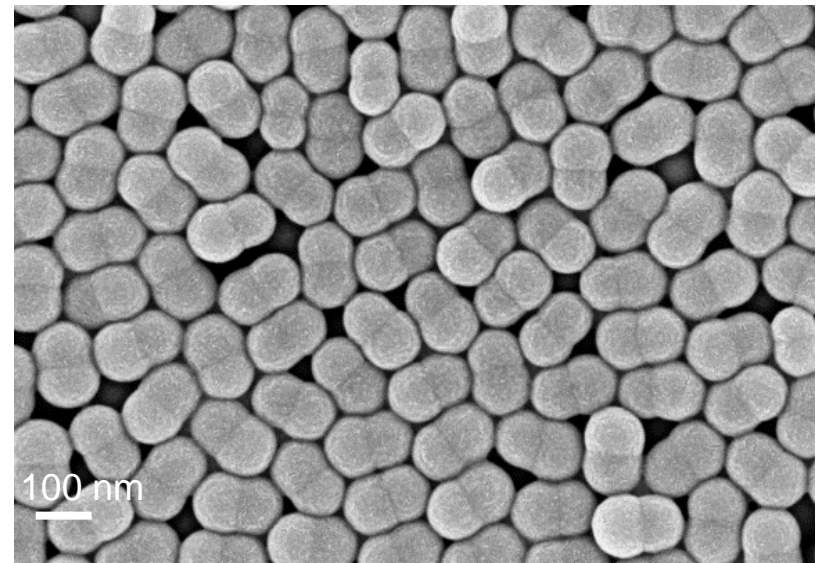
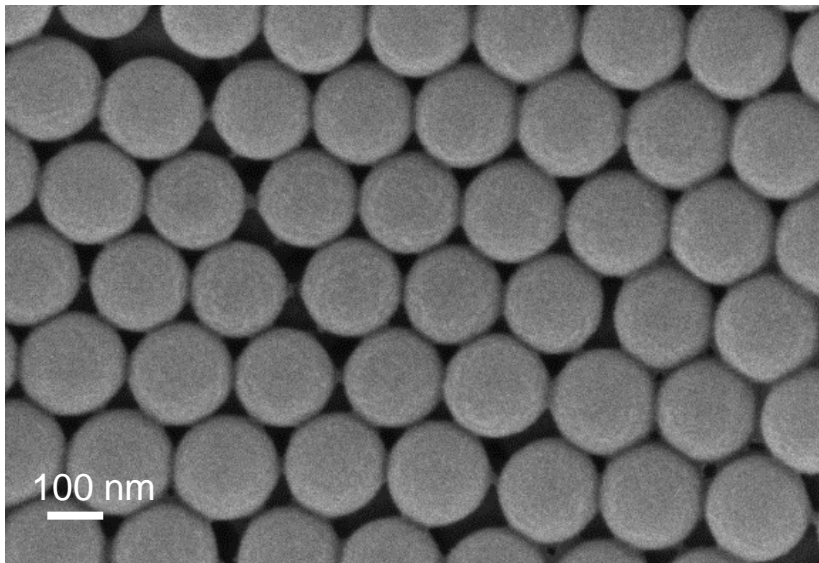


PS particle

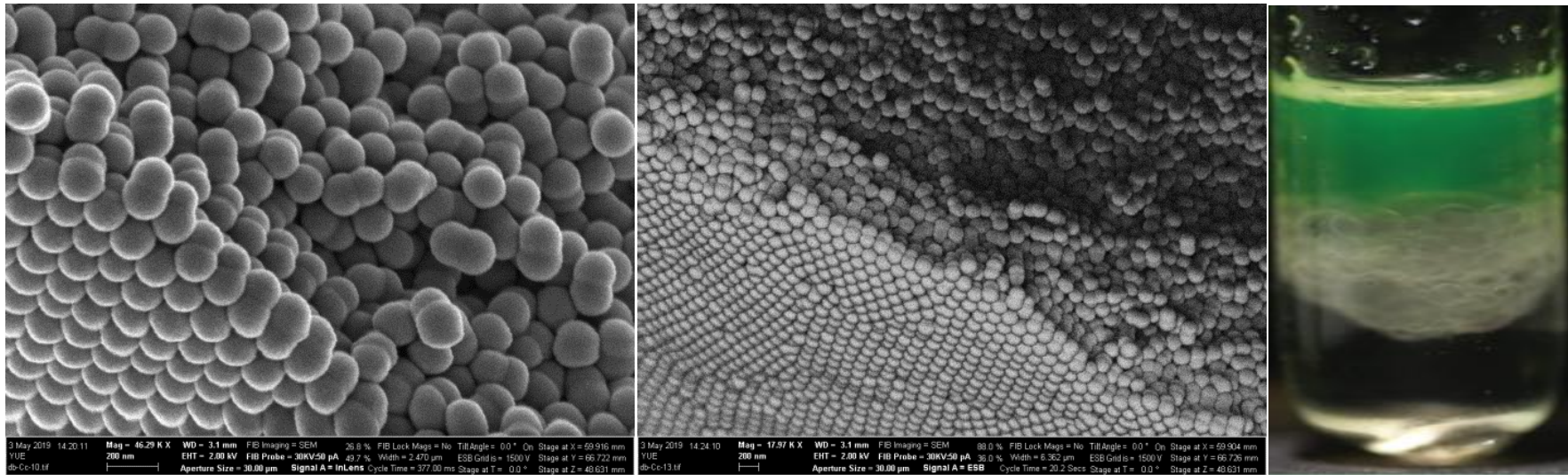
MPS
→
AIBN,
Styrene



PS/PS-MPS Janus-Dumbbell-shaped particle



Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation Beispiele aus eigener Forschung & Einsatzgebiete



Partikel



Oberflächen



Grenzflächen

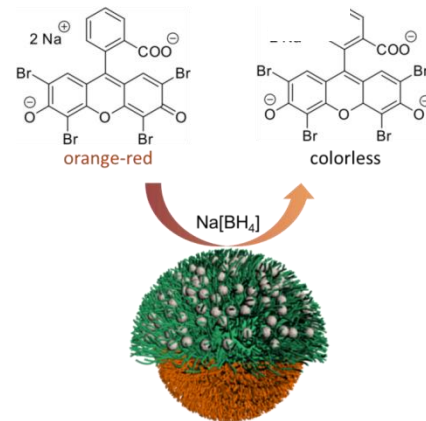
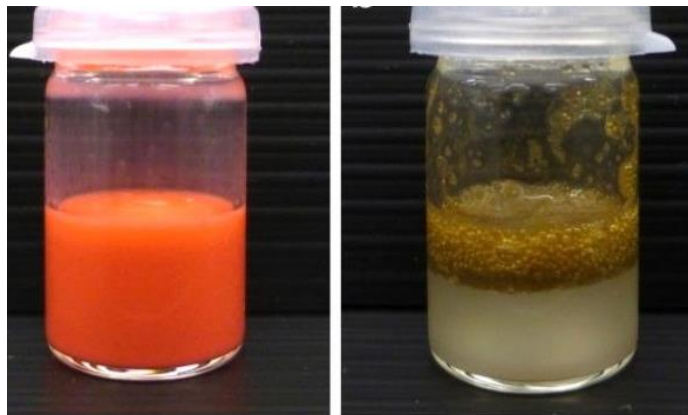
Polymerisationsverfahren/Emulsionspolymerisation

Beispiele aus eigener Forschung & Einsatzgebiete

Anti-Biofouling-Beschichtungen, Anti-Eis-Beschichtungen, Klebstoffe, Adhäsiv Materialien



Katalyse & Biotechnologie



Synytska AG / IPF Dresden

<http://www.ipfdd.de/en/organization/personal-homepages/dr-habil-alla-synytska/group/>