

Emulsionspolymerisation von Styrol, n-butylacrylat und Acrylnitril im Semibatch-Reaktor

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität
Hamburg

von
Diplom-Chemiker Mohamed Bachar Joneh
aus Aleppo (Syrien)

Hamburg 2001

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz, Universität Hamburg
Prof. Dr. Walter Kaminsky, Universität Hamburg

Im Namen Allähs, des Allerbarmers, des Barmherzigen!

Alläh -kein Gott ist da außer ihm, dem Ewiglebenden, dem Einzigerhaltenden. Ihn ergreift weder Schlummer noch Schlaf. Ihm gehört, was in den Himmeln und was auf der Erde ist. Wer ist es, der bei Ihm Fürsprache einlegen könnte außer mit Seiner Erlaubnis? Er Weiß, was vor ihnen und was hinter ihnen liegt; sie aber begreifen nichts von Seinem Wissen, es sei denn das, was Er will. Weit reicht Sein Thron über die Himmel und die Erde, und es fällt Ihm nicht schwer, sie (beide) zu bewahren. Und Er ist der Hohe, der Allmächtige. (255)

Koran, Sura Al-Baqara (Die Kuh)

Wahrlich, Alläh kennt all das, was sie an Seiner Statt anrufen; Und Er ist der Allmächtige, der Allweise. (42) Und dies sind Gleichnisse, die Wir den Menschen prägen; doch es verstehen sie nur jene, die Wissen haben. (43)

Koran, Sura Al-Ankabüt (Die Spinne)

..... Für meine Eltern,
meine Frau und meine Kinder

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.-U. Moritz am Institut für technische Makromolekule Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H.-U. Moritz, danke ich für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung, seine Diskussionsbereitschaft und seine freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Meiner Frau danke ich besonders für ihr Korrekturlesen und für die Schaffung eines guten Arbeitsklimas zu Hause, das wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Mein Dank gilt auch den Kollegen und den Mitarbeitern des Instituts für Technische Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, namentlich Frau I. Conrad und Frau S. -- Herrn Dr. W. Pauer, Herrn Said Abbadi, Herrn M. Rehfeld, Herrn R. Winschel.

Der BASF AG danke ich für die kostenlose Bereitstellung von Chemikalien.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	-1-
2	Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens	-5-
2.1	Emulsionspolymerisation	-5-
2.2	Emulgatoren	-6-
2.3	Initiatorzerfall	-6-
2.4	Kinetik der Emulsionspolymerisation	-10-
2.4.1	Qualitative Beschreibung nach Harkins	-10-
2.5	Smith/Ewart Theorie	-13-
2.6	Partikelbildung in der Emulsion	-21-
2.7	Das Partikelwachstum	-25-
2.8	Modelle für die kinetischen Parameter	-26-
2.8.1	Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts in die Latex-Teilchen	-26-
2.8.2	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums	-27-
2.8.3	Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs	-28-
2.8.4	Geschwindigkeitskonstante des Radikalaustritts aus Latexteilchen	-29-
2.9	Copolymerisation	-30-
2.9.1	Kinetik der Copolymerisation	-32-
2.9.2	Bestimmung der Copolymerisationsparameter	-37-
2.9.3	Copolymerisationsparameter in Mehrphasensystemen	-43-
2.9.4	Beeinflussung der Copolymerisation	-46-
2.10	Semi-Batch-Emulsionspolymerisation	-48-
2.11	Polymerisation von Styrol/n-Butylacrylat und Acrylnitril	-51-
3	On-Line Reaktionsverfolgung	-55-
3.1	Reaktionskalorimetrie	-55-

4	Experimentelle Messmethoden	-59-
4.1	Gaschromatographische Analyse zur Monomerbestimmung (GC)	-59-
4.1.1	Einleitung	-59-
4.1.2	Quantitative Bestimmung der Restmonomergehalte	-60-
4.2	Bestimmung der Teilchengröße	-62-
4.3	Die Gelpermeationschromatographie (GPC) zur Bestimmung der Molmassenverteilung	-62-
4.4	Die Polymerisationsanlage	-63-
4.5	Verwendete Materialien	-65-
4.6	Versuchsdurchführung	-65-
5	Ergebnisse und Diskussion	-67-
5.1	Die kinetische Untersuchung der Emulsionssopolymerisation Styrol/n-BA/A 07	-67-
5.1.1	Variation der Dosierzeit	-67-
5.1.2	Variation der Zusammensetzung des Monomerzulaufs	-73-
5.1.3	Variation der Reaktionstemperatur	-82-
5.1.4	Variation der Emulgatorkonzentration	-84-
5.1.5	Variation der Initiatorkonzentration	-87-
5.1.6	Variation der Saat-Menge	-88-
5.1.7	Variation der Rührerdrehzahl	-90-
5.1.8	Variation des Monomergehaltes	-92-
5.1.9	Optimierung der Dosiergeschwindigkeit	-94-
5.2	Ergebnisse der Offline Analyse mittels GC	-99-
5.3	Teilchengröße Ermittlung mittels Scheibenzentrifuge	-104-
5.4	Molmasseverteilung mittels GPC	-108-
6	Modellierung	-111-
7	Zusammenfassung	-121-

8	Anhang	-125-
8.1	Thermodynamische Betrachtung der Emulsion-Polymerisation	-125-
8.2	* Verwendete Analysengeräte	-130-
8.3	Verwendete Chemikalien	-132-
8.4	Allgemeine Rezeptur	-133-
8.5	Symbolverzeichnis	-134-
8.6	Literaturverzeichnis	-139-

7 Summary

Basic kinetic reaction aspects are very important for the co-polymerisation of monomers with different functional groups. In the present study, product specifications of polymer latex are mainly of interest such as the hydrophilic and functional surface of latex parts, but also film specifications like mechanical stability. In order to specifically adjust certain product qualities, With increasing mass, hydrophilic or functional surfaces of latex parts are necessary for the mechanical stability of the polymer film.

In polymerisation of an emulsion, mostly three phases, one next to the other, can be found in equilibrium in which the monomer is distributed. Therefore, in the case of co-polymerisation, various proportions of monomer concentrations and concentrations of substances in the single phases have to be considered. If a monomer is more water-soluble or if the polymer has an influence on the phase distribution, then the mass proportion of the monomers in the latex part does not actually correspond anymore to the applied mass proportion of the monomers.

Previous approaches, such as the Smith/Ewart theory with different supplements by numerous authors are only incomplete descriptions on the conditions of water-solubility of n-butylacrylat and the relatively high water-solubility of acrylonitrile. These approaches neglect reactions in the aqueous phase and mass transfers between the monomer drops, the aqueous phase and the latex parts.

During the polymerisation, the water-insoluble monomer styrene is dissolved in the monomer and polymer phase of the reaction system. On the other hand, the water-soluble monomers n-butylacrylat and acrylonitrile are not only distributed in the monomer and polymer phase but also in the water phase. The course of the polymerisation can be significantly influenced by these distribution equilibriums of monomers in the dispersion.

In the present study, the kinetics of co-polymerisation of styrene, n-butylacrylat and acrylonitrile in emulsions are experimentally tested and will be presented in a new model. To do so, a model by Brooks and Li has been taken that comprises the material balances for the individual phases as well as the time-dependent solution of the radical balance and substitutes the recursion formula of the population

Polymerisation of emulsions

balance of the Smith-Ewart theory. Moreover, the model considers the distribution of water-soluble monomers between the water and the latex phase, the mass transfer of monomer drops into water phase and latex parts, the chemical reactions in the water phase and the latex parts, the change of kinetic parameters of growth and demolition rate constants occurring as a result of the diffusion inhibition in the latex parts. This gel and glass effect is described after the Soong theory.

In this study, the semi-batch as well as the batch procedure have been tested. The aim of these tests is to reduce the dosage time at the semi-batch process, so that the reactor capacity can be maximised.

This reduction is effected via increasing the dosage speed of the monomers, taking into account the technical safety aspects without changing the chemical and morphological composition of the polymer.

It is quite a challenge to determine the course of reaction by using different techniques of analysis and to assemble a polymerisation plant. This is an additional main focus of this study. Another main emphasis is the installation of a test point control programme to be used for on-line monitoring of the reaction.

Conclusions can be drawn from the released heat flux as to the reactivity of the emulsion or, more precisely, the gross reaction rate.

In order to check the analysed caloric data, monomer rates as well as remaining monomer concentrations during the reaction have been determined separately by means of gas chromatographical analysis.

In turn, the reproduction of heat flux curves also confirms that the experimentally found results are meaningful. Therefore, reaction plant and glass reactor can be applied as a satisfactory means of analysis for the kinetic test of the polymerisation of emulsions.

After a change in the basic recipe and in the course of reaction, numerous experiments have been carried out in semi-batch operation. As a rule, relatively short dosage times have been used in order to observe the course of reaction more closely. Due to the short dosage times and the conditions of reaction, it is difficult to draw comparisons with similar systems of other studies, because they always comprise kinetic tests with longer dosage times as can be found in literature.

Polymerisation of emulsions

The influence on the reaction rate at the semi-batch polymerisation of emulsions may vary depending on the use of the tested factors (dosage time, composition of the monomer intake, temperature of reaction, concentration of the emulgator and initiator, seed quantity, stirrer rpm and monomer content). The composition of the monomer intake affects the course of the heat flux to a great extent. It turns out that increasing the styrene proportion in the monomer blend causes a delay in the reaction rate at the beginning of dosage which leads to an accumulation of monomers. In the case of a higher proportion of n-butylacrylat, however, the reaction rate depends on the dosage speed right from the start. On the other hand, Sun had found at the styrene/BMA system that increasing the BMA proportion means an extension of the inhibitory phase at the start of dosage in semi-batch operation.

In addition, there is an increase in viscosity at the advanced polymerisation with higher proportions of n-Butylacrylat while the rate of polymerisation decreases. At the same time, monomers are accumulated. At this stage of the polymerisation, the growth rate constant depends on the diffusion of monomers and polymer chains. This is different from the polymerisation with a proportion of acrylonitrile. When starting the dosage there, the polymerisation is accompanied by an inhibitory phase. If the proportion of acrylonitrile towards styrene and n-butylacrylat is raised, then the inhibitory phase will accordingly take longer.

In general, the reaction rate can be considerably influenced by the properties of the single monomers in the co-monomer blend and the polymers. For instance, the reaction rate can be decreased by the solubility capacity of the monomer and its distribution in the different phases. Since there is a great influence on the diffusion of monomers and polymer chains due to great changes in viscosity, the viscosity of the polymer can change the reaction rate.

Moreover, the viscosity in the latex part can be lowered as a result of an increased rate of dosage prior to the growth period of parts, which is produced by the increase of the monomer concentration in the latex part. Consequently, the demolition constant can be increased and, correspondingly, the reaction rate decreased.

During the semi-batch polymerisation of emulsions, it also plays a very significant part how long the monomers are dosed. Thus, reducing the dosage

Polymerisation of emulsions

time can automatically cause an accumulation of monomers, which can lead to a severe reaction of these monomers. Therefore, new regulations of dosage have been developed in the scope of this study which may solve such problems in the course of polymerisation or at least reduce them. In compliance with this, dosage speeds are close to reaction rates taking into account the technical safety aspects of the reaction, so that the overheating of the reactor at the critical point of the reaction can be avoided.

The presented described model is a very good basis for the development of the very complicated modelling of the polymerisation of emulsions which contain monomers with different solubilities and consider the gel and glass effect at higher rates. For an evaluation of this presented model, it is necessary to determine the kinetic constants, e.g. the distribution coefficient of the three monomers in the three phases.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Emulsionspolymerisation ist ein sehr vielseitiges Produktionsverfahren von großer industrieller Bedeutung. Durch eine radikalische Initiierung der Monomere in einer wässrigen Emulsion und der Neubildung von Polymerpartikeln wird eine wässrige Polymerdispersion erhalten. Sie unterscheidet sich von der Suspensionspolymerisation in Typ und Größe der Teilchen, Reaktionsort der Polymerisation, Art des Initiators sowie Abhängigkeit der Molmasse von Reaktionsparametern. Typische Teilchengrößen des Latex betragen 50 bis 300 nm. Synthetische Latizes werden als Dispersion unter anderem in Beschichtungsmaterialien, Klebstoffen, Farben oder durch Flockung zur Herstellung von synthetischem Kautschuk eingesetzt.

Die Suche nach einem Ersatz für den natürlichen Kautschuk, der in der Regel in einer Latexform auftritt, hat dazu beigetragen, dass die ersten Schritte zur Emulsionspolymerisation während des ersten Weltkrieges unternommen wurden. In Deutschland wurde Anfang der 30er Jahre der erste synthetische Latex hergestellt. In der Zeit von 1930-1940 entstanden hierzu viele Patente. Trotzdem finden sich nur sehr wenige wissenschaftliche Publikationen zur Emulsionspolymerisation aus diesem Zeitraum. Nach 1945 stieg die Zahl der Veröffentlichungen deutlich an.

Nach Harkins liegt der Reaktionsort vorwiegend in den vom Emulgator gebildeten Mizellen und den daraus entstehenden Latex-Teilchen und wird vielfach noch heute beim Vorliegen von unpolaren Monomeren nach der Smith und Ewart-Theorie mathematisch modelliert.

Der Vorteil der Emulsionspolymerisation gegenüber anderen radikalischen Polymerisationen, wie der Lösungs- oder Massepolymerisation, ist eine wesentlich geringere Viskosität der Reaktionsmasse. So ist die physikalische Eigenschaft des Emulsionssystems bzw. eine gute Wärmeabfuhr und bessere Temperaturkontrolle gewährleistet. Auch auf den Einsatz von leicht entzündlichen und toxischen Lösungsmitteln kann verzichtet werden. Außerdem ist eine große, eng verteilte Molekularmasse bei einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit von großem Vorteil und als Reaktionsprodukt ist die direkte Einsetzbarkeit der Latices in der Praxis ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens. Die Anwendungseigenschaften des Latex können zusätzlich durch die Rezeptur und die Reaktionsführung stark variiert werden. Damit

sind zum Beispiel Veränderungen des Polymeranteils im Latex, Variationen des Polymers durch Copolymerisation, Veränderungen im Partikel Aufbau durch halbkontinuierliche Reaktionsführung oder Adhäsionsveränderungen durch chemische Modifikation der Partikeloberfläche möglich.

Diese Polymerisationen können im absatzweisen (Batch), im halbkontinuierlichen (Semi-batch) und im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Dabei hat jedes dieser Verfahren seine eigenen Vor- aber auch Nachteile. Dabei ist das Semi-Batch-Verfahren, aufgrund seiner Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Reaktionstechniken und Anwendungen, das weitverbreiteteste und wichtigste Verfahren. Eine Reihe von Vorteilen, wie die Begrenzung der Wärmeproduktionsrate, hochwertige Polymerlatices mit spezieller chemischer und morphologischer Zusammensetzung, Kontrolle der Teilchengrößenverteilung, hohe Feststoffgehalte und vor allem höhere Flexibilität bei der Herstellung usw. macht das Semi-Batch-Verfahren zurzeit zum bevorzugten Produktionsverfahren.

Die Kostenfrage bei der Produktion im Semi-Batch-Betrieb steht im Vordergrund. Daher sollen grundsätzlich alle Möglichkeiten, die den Produktionsprozeß der Emulsionspolymerisation kostengünstiger gestalten werden.

Das Ziel ist, ohne Zweifel, die Polymerisationen von Styrol und n-Butylacrylat sowie von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril zu charakterisieren und die Reaktionszeit mit den vorhandenen Anlagen weiter zu verkürzen.

Diesem Ziel entsprechend wird die Kinetik der Copolymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril in einer Emulsion experimentell untersucht. Ziel dieser Untersuchung ist eine Dosierzeitverkürzung der einzelnen Monomere beim Semi-Batch-Prozeß, ohne dass die sicherheitstechnisch kritischen Betriebspunkte unter Berücksichtigung der Polymereigenschaften erreicht werden.

Zu Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wird ein Glasreaktor mit temperierbarem Doppelmantel eingesetzt, der im Rahmen dieser Arbeit für den Semi-Batch -Betrieb durch zwei Dosiereinheiten modifiziert wurde und mit dem anhand des freigesetzten Wärmestroms ein Rückschluss auf die Reaktivität der Emulsion gemacht werden kann. Anhand der Mantel- und Reaktortemperaturen, die on-line während der Reaktion aufgenommen werden, wird der freigesetzte Wärmestrom über ein zusätzliches Rechenprogramm berechnet.

Die Reaktionsführung soll hinsichtlich der Dosier- und Temperaturprofile gesteuert werden.

Als zu variierende Größen werden die Zulaufzusammensetzung, Zulaufgeschwindigkeiten, sowie die Reaktionstemperatur und die Konzentration der einzelnen Reaktanten verändert. Ihre Einflüsse auf die Produkteigenschaften wie die Molmasse, die Polymerzusammensetzung und die Teilchengrößenverteilung sollen quantitativ bestimmt werden. Da bei der Emulsionspolymerisation gerade die Teilchenbildungsphase und die dabei hergestellte Anzahl von Latexteilchen die meisten Fehlerquellen in bezug auf den Polymerisationsablauf aufweisen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Saat-Emulsionspolymerisation genutzt. Durch den Einsatz der Saatechnik wird die Teilchenbildungsperiode der Emulsionspolymerisation durch das Vorliegen einer genau definierten Anzahl von Polymerlatizes umgangen.

Weiterhin werden die Konzentrationsverhältnisse im Reaktor durch periodische Probenahmen mittels der gaschromatographischen Analyse bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die kinetischen Untersuchungen der Emulsionspolymerisation den Glasreaktor als geeignete Analysenmethode einsetzen kann.

Die Molmassenverteilung und Polymerzusammensetzung werden mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), bzw. der zweidimensionalen Chromatographie (HPLC-GPC-Kopplung) gemessen. Die Teilchengrößenverteilung wird mit Hilfe der Scheibenzentrifuge charakterisiert Problemstellung:

Die Emulsionspolymerisation stellt sowohl hinsichtlich der Kinetik als auch der Thermodynamik ein sehr kompliziertes physikalisch-chemisches System dar. Die Phasendiagramme und Verteilungsgleichgewichte in den bis zu sechs nebeneinander vorliegenden Phasen (kontinuierliche Wasserphase, disperse Monomertröpfchen, Seifenmizellen, Monomer/Polymer-Latexteilchen, die teilweise Polymerentmischungen zeigen, also zweiphasig sind, und die Gas-Phase) sind Beispiele von diesem komplizierten System, dass noch teilweise ebenso unverstanden ist, wie die verschiedenen Latexpartikel-Bildungsmechanismen oder der Einfluß der Hydrodynamik des Reaktors auf die Polymerisation, der die Maßstabsvergrößerung erschwert.

Weiter eröffnen sich erst durch die Komplexität der Rezepturen und Verfahrensvarianten die zahlreichen Kombinations- und Einflußmöglichkeiten, die zu der Vielfalt von Produkten führen.

Beim Semi-Batch-Betrieb werden entweder die Monomeren zur vorgelegten Wasserphase oder eine Prä-Emulsion zu einem anfänglich chargierten aliquoten Teil der Rezeptur in den Reaktor dosiert. Beim Monomer- wie beim Emulsions-Zulaufverfahren besteht natürlich der

Wunsch, die vorhandene Kühlkapazität optimal auszunutzen und die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors durch Verkürzung der Dosierdauer zu maximieren. In der Praxis steht diesem Wunsch jedoch häufig der experimentelle Befund entgegen, dass ein Erhöhen der Dosieraten in der Anfangsphase der Polymerisation nicht zu höheren, sondern entgegen der Erwartung zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten führt und im Verlauf der Reaktion von einem sprunghaften Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und damit verbunden der Freisetzung der Polymerisationswärme gefolgt wird. Hierdurch wird die Produktqualität beeinträchtigt, und es besteht die Gefahr eines thermischen Durchgehen des Reaktors. Dieses Reaktionsverhalten ist bisher nur unzureichend verstanden worden, und demzufolge ist auch keine wissenschaftlich begründete Reaktionsführung bekannt, die es sicher ausschließt und dennoch eine kurze Dosierdauer ermöglicht.

2 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Emulsionspolymerisation

Durch die Emulsionspolymerisation wird in einer wässrigen Dispersion eine Monomermischung durch Radikalische Polymerisation in eine stabile Dispersion von Polymerteilchen mit einem Durchmesser kleiner als ein $1\mu\text{m}$ umgesetzt.

Durch den natürlichen, kautschukartigen Latex, der aus einer milchigen colloidalen Dispersion von Polyisopren in Wasser besteht, welche durch natürliche Proteine und Emulgatoren vor Koagulation geschützt wird, und andere einige hat die Emulsionspolymerisation ihre Wichtigkeit gewonnen.

Hofmann und seine Mitarbeiter (1912) sind eine der Ersten, die Patente zur Emulsionspolymerisation gemeldet haben. Diese weisen auf die Verwendung von Gelatine, Protein, Stärke und Blutserum als Schutz-Kolloid hin. Gegenüber anderen Polymerisationsverfahren hat Emulsionspolymerisation folgende Vorteile:

- * Keine Aufarbeitung ist nötig, da das resultierende Polymer in den kleinen Latexteilchen für viele Anwendungen schon in richtiger Weiterverarbeitungsform vorliegt.
- * In vielen Fällen ist eine einfache Kontrolle der Reaktionsschritte möglich.
- * Reaktionstemperaturen sind relativ niedrig (im Bereich $0-90^{\circ}\text{C}$).
- * Geringere Viskosität im Vergleich zu anderen Polymerisationsverfahren. Dies führt zur Unabhängigkeit der Produktsviskosität von der Molmasse des Polymeres.
- * Leichtere, thermische Beherrschung der Emulsionspolymerisation als andere Polymerisationsverfahren, da die frei werdende Wärme durch die kontinuierliche Phase übertragen wird.
- * Höhere Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu einer äquivalenten Massepolymerisation.

* Die Anwendungseigenschaften des Latex können zusätzlich durch die Rezeptur und die Reaktionsführung stark variiert werden. Hierzu zählen zum Beispiel Variationen des Polymeren durch Copolymerisation, Veränderung im Partikel Aufbau durch halbkontinuierliche Reaktionsführung oder Adhäsionsveränderungen durch chemische Modifikation.

Zu den Nachteilen der Emulsionspolymerisation zählen die Verunreinigung der Produkte durch Emulgator und Initiator und die in vielen Fällen nicht komplette Umsetzung der Monomere.

2.2 Emulgatoren

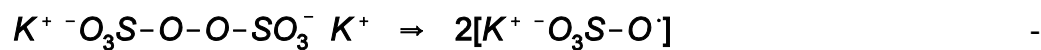
Der Emulgator, welcher meistens das Salz einer langkettigen Fettsäure ist, besteht aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil.

Wenn die Konzentration des Emulgators in der wässrigen Phase groß genug ist, um die kritische Mizellenbildungskonzentration CMC zu überschreiten, bilden sich Mizellen aus. Dabei ordnen sich die Emulgatormoleküle so an, dass sich die hydrophoben Teile der Moleküle nach innen (also zu einander) und die hydrophilen Teile nach außen (Wasser-Richtung) wenden.

2.3 Initiatorzerfall

Kaliumperoxidisulfaft ist aufgrund der Wasserlöslichkeit häufig für die Emulsionspolymerisation, eingesetzt worden. Mehrere Untersuchungen zum thermischen Zerfall von Kaliumperoxidsulfat in wässriger Lösung, können in den Übersichtsartikeln betrachtet werden [88, 89, 92].

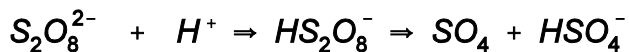
Danach kann Kaliumperoxidisulfat in alkalischem bis neutralem Milieu nach einer Reaktion erster Ordnung zerfallen:



wobei die Zerfallsgeschwindigkeit wie folgt beschrieben wurde:

$$-\frac{dr}{dt} = k_1 [S_2O_8^{2-}]$$

im sauren Medium existiert eine durch H^+ -katalysierte Parallelreaktion, die selbst keine Radikale liefert:

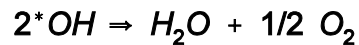
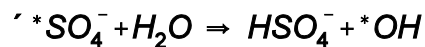
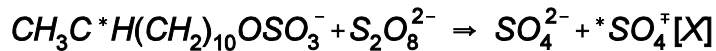
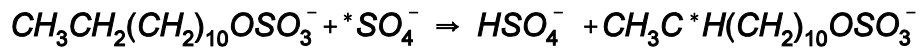
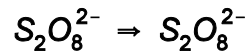


Die Zerfallsgeschwindigkeit erfolgt streng nach erster Ordnung:

$$-\frac{dr}{dt} = k_1 [S_2O_8^{2-}] + k_2 [S_2O_8^{2-}] [H^+] = k_o [S_2O_8^{2-}]$$

Der Zerfall von KPS kann durch die Anwesenheit von Emulgator, Monomertropfchen und Latexpartikeln beeinflusst werden. Es erheben sich Zweifel an der traditionellen Theorie der Emulsionspolymerisation von Smith/Ewart, die Initiator und Emulgator als unabhängig voneinander betrachtet. Brooks berichtet von einer starken Beschleunigung der Zerfallsgeschwindigkeit in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat sowie dem Vorhandensein von Polymerteilchen. Der Zerfall wird iodometrisch bzw. ferrometrisch bestimmt [91]. Der Nachteil dieser analytischen Verfahren liegt in den möglichen Störungen, durch die in der Emulsion vorhandenen Latexpartikel, Natriumdodecylsulfat oder Styrolmonomere.

Die Initiatorkonzentration von KPS in wässriger Emulsion, die Natriumdodecylsulfat, Monomere und Latex-Teilchen enthält, wurde durch die Benutzung der Isotachophorese quantitativ bestimmt. Dabei wird eine Elektrophorese bei konstanter Geschwindigkeit in einer offenen Kapillarsäule durchgeführt, mit der u.a. zahlreiche anorganische Ionen, organische Säuren kationische und anionische Tenside quantitativ analysiert werden können. Die Anwesenheit von Latexpartikeln und Emulgator führt zu keiner Störung bei der Konzentrationsbestimmung von KPS mittels Isotachophorese. Als Ergebnis wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen [28].



[X] ist ein reaktiver Übergangszustand, der im fortschreitenden Prozeß zu vernachlässigen ist. Die Abstraktion des Wasserstoffes aus der Kohlenwasserstoffkette eines Natriumdodecylsulfatsmoleküls erfolgt in einem stärkeren Maße an der hydrophoben Seite des Moleküls.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass nur ein freier Emulgator zu einer Beschleunigung des Zerfalls führt. Ein Emulgator, der an Latex-Teilchen gebunden ist, beeinflusst den Zerfall ebenso wenig wie Mizellen, die bei Emulgatorkonzentrationen oberhalb der kritischen Mizellkonzentration CMC vorliegen. Die CMC sinkt mit steigendem Ionengehalt in der Emulsion. Im vorliegenden Beispiel sinkt die CMC bei Verwendung von Initiator und Puffer um 50%.

Eine Erhöhung der Konzentration der Polystyrolpartikel führt bei einer Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC zu einer Verringerung der Zerfallsrate um 50% gegenüber der Rate einer Konzentration der Natriumdodecylsulfatslösung. Entfernt man den ca. 2%-igen Restmonomergehalt im Polystyrol durch Wasserdampfdestillation, ändert sich nicht die Zerfallsgeschwindigkeit mit Latex-Teilchen, aber auch nicht ohne latex-Teilchen. Liegt die Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC, sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit mit zunehmender Emulgatorkonzentration, weil freier Emulgator mit zunehmendem Polystyrolgehalt für die Bedeckung verbraucht wird [92].

Emulsionspolymerisation

Ein Emulgator, der in Form von Mizellen vorliegt oder von Polystyrolpartikeln absorbiert wird, steht für die Abstraktionsreaktion des Wasserstoffes aus der Kohlenwasserstoffkette eines Natriumdodecylsulfatsmoleküls nicht zur Verfügung. In Mizellen und auf Polystyrolpartikel zeigt der hydrophobe Schwanz ins Innere bzw. zum Teilchen und macht eine Reaktion mit einem $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -Radikal aufgrund der sterischen Anordnung unwahrscheinlich.

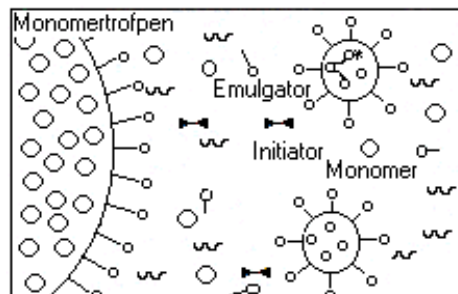
Im Verlaufe einer Emulsionspolymerisation liegt in der Nukleierungsphase eine hohe Konzentration von freiem Emulgator vor. Daher wirken Styrolmonomere als besonders gute Radikalfänger von $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Wobei keine erhöhte Initiatorzerfallsgeschwindigkeit in diesem Bereich gefunden wurde [92].

2.4 Kinetik der Emulsionspolymerisation

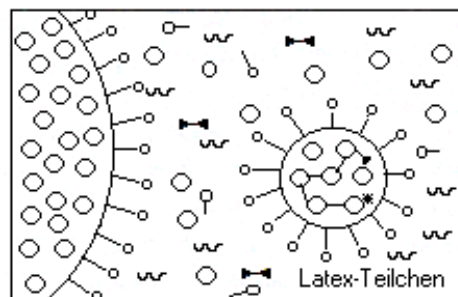
2.4.1 Qualitative Beschreibung nach Harkins

Die Emulsionspolymerisation ist ein Polymerisationsverfahren zur Produktion von feinteiligen, wässrigen Kunststoffdispersionen aus einer Emulsion von wenig wasserlöslichem Monomer. Zur Erklärung der Grundlagen der Emulsionspolymerisation werden frühe Untersuchungen von Fikentscher (1938) [1] und Harkins (1947) [2] herangezogen. Dabei galt deren Interesse vorrangig dem Mechanismus der Teilchenbildung beim thermischen Zerfall des Initiators in einem System aus einem Dispersionsmedium, einem sehr wenig wasserlöslichen Monomeren und einem Emulgator.

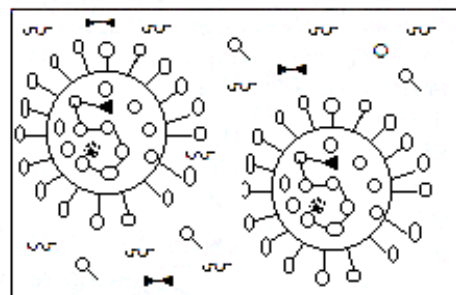
Nach der qualitativen Beschreibung von Harkins können im Reaktionsablauf der Emulsionspolymerisation drei Perioden eingeteilt werden (s. Abb. 2.1):



1- Teilchenbildungsperiode



2- Teilchenwachstumsperiode



3- Monomerverarmungsperiode

Abbildung 2.1 Der Reaktionsablauf einer Emulsionspolymerisation nach Harkins

Dabei wird die Polymerisation in den Monomertropfchen in diesem Modell nicht herangezogen.

Am Beginn der ersten Periode, der Teilchenbildungsperiode, besteht das Reaktionssystem aus Wasser, Mizellen, die durch den Emulgator in Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMC) gebildet werden können, Monomertropfen, die durch den Emulgator stabilisiert werden, und einem wasserlöslichen in Radikale zerfallenden Initiator. Monomere diffundieren aus den Monomertropfen in den hydrophoben Bereich der Mizellen und werden dort solubilisiert. Die Reaktion beginnt mit dem Initiatorzerfall zu Radikalen in der Wasserphase. Ein Radikal trifft auf eine Mizelle und reagiert mit dem solubilisierten Monomer. Die Mizelle wird zu einem Latexteilchen. Über die Wasserphase werden weitere Monomere als Ersatz zu den reagierenden Monomeren durch Diffusion nachgeliefert.

Die Reaktion in den Mizellen ist aus zwei Gründen wahrscheinlicher, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Radikal auf eine Mizelle, als auf einen Monomertropfen trifft, viel häufiger ist, da bei den üblichen Emulsionen die Oberfläche der Mizellen (10^{18} Teilchen pro cm^3 , Durchmesser von in etwa $30\text{-}50 \text{ \AA}$) größer ist als die Oberfläche der Monomertropfen und die

Konzentration des Monomers in der Wasserphase sehr klein ist. Deshalb ist die Reaktion dort zu vernachlässigen.

Viele kleine Latexteilchen werden gebildet und dadurch sinkt der mittlere Durchmesser der Teilchen in der Emulsion und die Oberfläche vergrößert sich. Daraus resultiert, dass mehr Emulgator aus den Mizellen an der Teilchenoberfläche absorbiert und die Konzentration des freien Emulgators unter die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) absinkt. Die Mizellen verschwinden und die Teilchenbildung ist beendet.

In der Teilchenwachstumsperiode bleibt die Anzahl der Latexteilchen unverändert. Durch das Quellungsgleichgewicht mit den Monomertropfen verändert sich die Monomerkonzentration in den Latexteilchen wenig. Deshalb bleibt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in dieser Periode fast konstant. Durch das Wachstum der Latexteilchen wird immer mehr gelöster Emulgator aus der Wasserphase absorbiert. Daher steigt in dieser Periode die Oberflächenspannung an, die bis dahin konstant ist.

In der 3. Periode verschwinden die Monomertropfen durch Verbrauch. Die Polymerisation verbraucht danach nur noch den in den Latex-Teilchen gelösten Restmonomere. Dabei folgt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ein Zeitgesetz 1. Ordnung in bezug auf die Konzentration des Monomers.

Bei einigen Monomeren kann zusätzlich der Trommsdorff- oder Geleffekt [3] beobachtet werden, der zu einem autokatalytischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Norrish und Smith [33] haben erstmals Gedanken über die Ursache für eine solche Erscheinung geäußert. Infolge des Viskositätsanstieges im Latexteilchen wird die Diffusion des Radikal-kettenabbruchs eingeschränkt. Im Anschluß daran kann der Glaseffekt auftreten, der sich durch eine extrem geringe Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet, da das Wachstum in diesem Bereich diffusionsbehindert wird. Auch nach der Zugabe des Initiators beim Reaktionsstart können Inhibierungsphasen auftreten, wenn die durch Zerfall des Initiators gebildeten Radikale mit gelöstem Sauerstoff oder anderen Inhibitoren im Reaktionsmedium abreagieren.

Durch die Saat-Emulsionspolymerisation wird hierbei eine genau definierte Anzahl von Latexteilchen zu Beginn der Polymerisation eingesetzt. Das System startet dann, nach der Monomerkonzentration im System, in der 2. oder 3. Periode.

Jede Periode beinhaltet verschiedene Phasen und in jeder Phase dominieren verschiedene kinetische Eigenschaften. Deshalb wird die mechanistische Analyse der Emulsionspolymerisation durch diese drei Perioden komplizierter. Besonders bei der 1. Periode weisen die Anzahl von hergestellten Latexteilchen die meisten Unsicherheiten auf. Dies könnte durch Saat-Polymerisation vermieden werden.

2.5 Smith/Ewart Theorie

Diese Theorie entwickelte für die Homopolymerisation von Styrol eine modellmäßige Beschreibung, die an experimentelle Daten angepasst wurde. Die Voraussetzung ist, daß die Polymerisation innerhalb der Latex-Teilchen der Gesetzmässigkeit der Radikalischen Polymerisation in Substanz oder Lösung folgt. Die Polymerisation läuft nicht in einer gebundenen Phase, sondern an vielen einzelnen voneinander getrennten Reaktionsorten ab. Diese Theorie beschäftigte sich mit der Ableitung der kinetischen Gesetzmässigkeiten der Polymerisation bei einer festgelegten Teilchenanzahl und deren Einfluß auf die volumenspezifische Gesamtteilchenzahl [14].

Durch die Annahme, dass die freie Radikale in äußerem Medium gebildet werden, wird dann die Eintrittsgeschwindigkeit der Radikale zu einem Teilchen mit dem Volumen v und der spezifischen Oberfläche α wie folgt beschrieben:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho'}{N} \quad (2.1)$$

ρ' ist die gesamte Eintrittsgeschwindigkeit zu allen N Teilchen.

Wenn die Aktivität der eingetretenen freien Radikalen zerstört ist oder die Radikale aus einem Teilchen in die Wasserphase austreten, dann ergibt sich dadurch die Austrittsgeschwindigkeit aus einem Teilchen:

$$\frac{dn}{dt} = -k_o a \left(\frac{n}{v} \right) \quad (2.2)$$

k_o ist spezifische Geschwindigkeitskonstante für den Austritt, n/v ist die Konzentration der freien Radikale in einem Teilchen und a die spezifische Oberfläche, wodurch der Austritt

stattfindet. Beim Reaktionsfortschreiten wird dann die Wahrscheinlichkeit, dass die freien Radikale in die Wasserphase austreten, geringer. Angenommen, dass die freien Radikale (Kettenabbruch) nur durch gegenseitigen Abbruch verschwinden, so ergibt sich die Abbruchgeschwindigkeit in einem Teilchen durch:

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t n \left[\frac{(n-1)}{v} \right] \quad (2.3)$$

Der Faktor 2 ergibt sich dadurch, dass zwei freie Radikale in einem Ereignis abbrechen und k_t die spezifische Abbruchgeschwindigkeitskonstante ist.

Im stationären Zustand halten sich Eintritt und Austritt von Radikalen aus den Teilchen konstant. Daher wird von einer konstanten Anzahl der Latexteilchen mit n freien Radikalen N_n ausgegangen, so ergibt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} N_{n-1} \left(\frac{\rho'}{N} \right) + N_{n+1} k_o a \left[\frac{(n+1)}{v} \right] + N_{n+2} k_t \left[\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right] \\ = N_n \left[\left(\frac{\rho'}{N} \right) + k_o a \left(\frac{n}{v} \right) + k_t n \left(\frac{(n-1)}{v} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

$N_0, N_1, N_2, \dots, N_n$ geben die Polymerteilchenzahl N pro Volumeneinheit wässriger Phase, die 0, 1, 2, 3, ..., n freie Radikale besitzen. Für die Berechnung der mittleren Radikalanzahl pro Latexteilchen werden drei Grenzfälle im stationären Zustand vorgeschlagen:

1) Die mittlere Radikalzahl pro Latexteilchen $n \ll 1$ tritt ein, wenn die Austrittsgeschwindigkeit des Radikals oder die Abbruchgeschwindigkeit des Radikals viel größer ist als die Geschwindigkeit des Radikaleintritts.

$$\frac{\rho'}{N} \ll k_o \frac{a}{v} \quad (2.5)$$

Die Anzahl der freien Radikale in einem Teilchen ist sehr klein und dementsprechend resultiert von der Gleichung (2.4) bei der Berücksichtigung, dass in diesem Grenzfall $N_o = N$ ist

$$N_1 \approx \rho' \frac{v}{k_o} \quad (2.6)$$

Die Zahl der freien Radikale in Polymerteilchen ist also sehr nahe gleich N_1 .

Der Abbruch der Radikale kann entweder in der Wasserphase oder in den Polymerteilchen stattfinden. Der Abbruch im Wasser kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dn}{dt} = -2 k_t (c_w)^2 \quad (2.7)$$

k_t ist die Abbruchkonstante und c_w ist die Konzentration der freien Radikale in der Wasserphase.

Die Leistungsfähigkeit des Initiators hängt von der mittleren Lebensdauer der freien Radikale ab. Und die durchschnittliche Lebensdauer t_p von einem freien Radikal im Polymerteilchen hängt von der Anzahl der freien Radikale im Polymerteilchen und ihrer Abbruchgeschwindigkeit ab.

$$t_p = \frac{V_p C_p}{\sqrt{2k_t (C_w)^2}} \quad (2.8)$$

V_p ist das Gesamtvolumen aller Latexteilchen und C_p die durchschnittliche Konzentration der freien Radikale in den Teilchen. Da die freien Radikale zwischen Wasser und Polymerteilchen rasch wechseln, wurde dann der Verteilungskoeffizient α eingeführt:

$$\alpha = \frac{C_p}{C_w} \quad (2.9)$$

Durch die Berücksichtigung der Bildungsgeschwindigkeit:

$$\rho = 2k_t (C_w)^2 \quad (2.10)$$

resultiert dann die mittlere Lebensdauer eines Radikals:

$$t_p = \frac{V_p \alpha}{\sqrt{2k_t} \rho} \quad (2.11)$$

Danach sind die Polymerisationsgeschwindigkeit und Initiatorleistungsfähigkeit vom Totalenvolumen der Polymerteilchen V_p und nicht von der Größe der Polymerteilchen abhängig.

Nun, unter der Bedingung, dass der Abbruch sehr rasch passiert und sich zwei freie Radikale im gleichen Teilchen aufhalten, kann der Abbruch im Polymerteilchen geschehen. Und die Abbruchgeschwindigkeit ist zwei Mal die Radikaleintrittsgeschwindigkeit in das Polymerteilchen.

$$\tau_p = \frac{N}{2\rho'} = \sqrt{\frac{V_p}{2k_o \alpha \rho}} \quad (2.12)$$

Die Eintrittsgeschwindigkeit der Radikale in ein Teilchen ist fast gleich der Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale in der Wasserphase. Um den Abbruch der Radikale in der Wasserphase stattfinden zu lassen, muß folgende Bedingung erfüllt werden:

$$k_t \gg V_p \frac{(4\pi D_w^2)}{k_o} \quad (2.13)$$

2) Die mittlere Radikalzahl pro Latexteilchen $n = 0,5$. Diese tritt ein, wenn die Geschwindigkeit des Radikalabbruchs sehr viel größer ist als die Geschwindigkeit des Radikaleintritts und die Geschwindigkeit des Radikalaustritts vernachlässigbar klein ist. So besitzt die Hälfte der Teilchen ein polymerisierendes Radikal und die andere Hälfte nicht.

$$k_o \frac{\alpha}{v} \ll \frac{\rho'}{N} < \frac{k_t}{v} \quad (2.14)$$

3) Die mittlere Radikalzahl pro Latexteilchen $n \gg 1$ tritt ein, wenn die Geschwindigkeit des Radikaleintritts sehr viel größer ist als die Geschwindigkeit des Radikalabbruchs, und die Geschwindigkeit des Radikalaustritts wird vernachlässigt.

$$\frac{\rho'}{N} \gg \frac{k_t}{v} \quad (2.15)$$

Diese Theorie findet für die Emulsionspolymerisation von Styrol eine sehr gute Übereinstimmung der durchgeführten Experimente mit dem zweiten Grenzfall.

$$R_p = k_p[M][n] = k_p \frac{[M]}{2} \frac{N}{N_A} \quad (2.16)$$

In zweiten Teil ihrer Theorie für die Emulsionspolymerisation von Styrol ist die Teilchenzahl N zu der Emulgatorkonzentration und der Initiatorkonzentration proportional.

Danach kann die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit R_p in einer Emulsion nach dem allgemein gültigen Ansatz in folgender Gleichung berechnet werden:

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p n [M] N}{V_R \cdot N_A} \quad (2.17)$$

k_p ist die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums, $[M]$ die molare Konzentration des Monomeren in den Latexteilchen, n die mittlere Anzahl der Radikale pro Latexteilchen, N die Teilchenanzahl, N_A die Avogadro-Zahl und V_R das Reaktionsvolumen. Alle Konstanten in der Gleichung können experimentell bestimmt werden. Die mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen n kann mit der ESR-Spektroskopie bestimmt werden [15]. Die mittlere Radikalzahl pro Latexteilchen n kann auch aus einer Radikalbilanz für die Latexteilchen mit n Radikalen ermittelt werden. Diese berücksichtigt die Radikale, die aus der Wasserphase in ein einzelnes Latexteilchen eintreten, aus einem Latexteilchen in die Wasserphase austreten und durch den bimolekularen Kettenabbruch im Latexteilchen verschwinden.

Die grundlegende Gleichung (2.4) von Smith und Ewart ist inzwischen mehrfach modifiziert und erweitert worden. Eine allgemeine Lösung der Gleichung (2.4) wurde von Stockmayer und O'Toole angebracht [22,17].

$$n = \frac{a}{4} \left[\frac{I_m(a)}{I_{1-m}(a)} \right] \quad \text{für } m \leq 1 \quad (2.18)$$

$$n = -\frac{(m+1)}{2} + \frac{a}{4} \left[\frac{Im-2(a)}{Im-1(a)} \right] \quad \text{für } m \geq 1 \quad (2.19)$$

Wobei a ein dimensionslosen Parameter der Radikaleintritt, I_m die modifizierte Besselfunktion 1. Art und m die Radikaldesorption beschreibt.

$$a = \left(\frac{8 Q v}{N k_{te}} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Q ist die Absorptionsgeschwindigkeit der Radikale in die Teilchen.

$$m = \frac{v k_{de}}{k_{te}} \quad (2.21)$$

Bei den kleinen Radikaldesorptionswerten scheint diese Lösung von Stockmayer und O'Toole undiskutabel, wie O'Toole gezeigt hat. Da man bei der Darstellung der mittleren Radikalanzahl pro Latexteilchen n als Funktion von a und m sieht, dass n von Null stärker abweicht, wenn m und a größer sind.

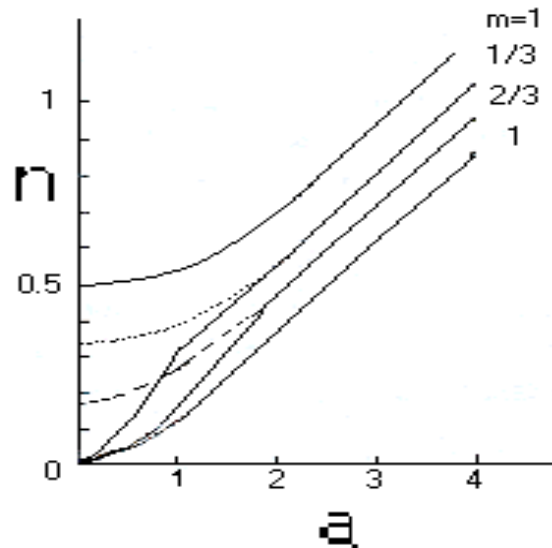


Abbildung 2.2 die Radikalanzahl n als Funktion von a und m nach stockmayer (gestrichelte Linie) und O'Toole (durchgezogene Linie)

Wobei m ein Maß dafür darstellt, wie schnell ein in die Teilchen eintretendes Radikal mit einem schon vorhandenen Radikal reagiert.

Bei der Verwendung von wasserlöslichen Monomeren, wie Acrylnitril, steigt die Radikal-desorption m an. Wird ein wasserlösliches Monomer im System verwendet, ist dann der Abbruch in der wässrigen Phase nicht mehr zu vernachlässigen und diese Beschreibung nicht mehr brauchbar.

Ugelstad hat z. B. die Radikal-desorption bei UV-induzierten Emulsionspolymerisationen und den Verbleib der ausgetretenen Radikale untersucht. Die Versuche zeigen nach dem Abschalten der Strahlung eine rasche absinkende Reaktionsgeschwindigkeit. Diese kann dadurch erklärt werden, dass die Radikale aus den Latexteilchen austreten und mit anderen Radikalen in der Wasserphase reagieren oder in ein aktiviertes Latexteilchen wieder eintreten. Deshalb hat Ugelstad die Radikaleintrittsgeschwindigkeit v modifiziert. Er berücksichtigt eine

Radikalreaktion in der Wasserphase und den Radikalausritt aus den Polymerteilchen. In diesem Fall soll auch die Bilanzierung die Wasserphase umfassen. Basierend auf der Radikalbilanz gilt zwischen dem Radikaleintritt in dem Teilchen Q und der Radikalbildung Q_1 in der wässrigen Phase, dass nicht alle Radikale, die in der Wasserphase gebildet sind, in die Teilchen eintreten [18].

$$Q = Q_1 + k \sum (n N_n) - 2k_{tw}[R_w^*]^2 \quad (2.22)$$

Wobei k_{tw} die Abbruchkonstante in der Wasserphase, $[R_w^*]$ die Radikalkonzentration in der Wasserphase und k die Geschwindigkeitskonstante des Radikalaustritts ist.

Die dimensionslosen Größen α , α' , m und Y bedeuten dann:

Radikaleintritt

$$\alpha = \alpha' + mn - Y\alpha^2 = \frac{Q}{(N_p k_t / v)} \quad (2.23)$$

Radikaldesorption

$$m = \frac{k_d}{(k_t / v)} = \frac{k_d V_p}{(N_p k_t)} \quad (2.24)$$

Radikalbildung

Der Abbruch in der wässrigen Phase:

$$\alpha' = \frac{Q_1}{(N_p k_t / v)} = \frac{Q_1 V_p}{(N_p^2 k_t)} \quad (2.25)$$

$$Y = \frac{2N_p k_t k_{tw}}{k_a^2 v} = \frac{2N_p^2 k_t k_{tw}}{k_a^2 V_p} \quad (2.26)$$

Wobei v das Volumen eines Latex-Teilchen und $V_p = (N_p \cdot v)$ das Volumen aller Latex-Teilchen ist.

Die Radikaleintrittsgeschwindigkeit wird damit durch die desorbierten Radikale erhöht und durch die Radikale, die in der Wasserphase reagieren, vermindert.

2.6 Partikelbildung in der Emulsion

Für die Emulsionspolymerisation gibt es verschiedene Theorien der Teilchen-Nukleierung. Nach der qualitativen Beschreibung von Harkins werden Latexteilchen in Periode 1 durch den Eintritt von Radikalen, die entweder durch Desorption aus Latexteilchen in die Wasserphase eintreten oder durch Initiatorzerfall gebildet werden, in Mizellen gebildet. Dabei bilden die prinzipiellen Reaktionswege der Radikale in der Wasserphase die Grundlage der verschiedenen Theorien.

- 1) Das Radikal tritt in ein schon gebildetes Latexteilchen ein.
- 2) Ein Radikal tritt in eine Mizelle ein, die zu einem Latexteilchen wird.
- 3) Das Radikal tritt in einen Monomertropfen ein, der dadurch ebenfalls zu einem Latexteilchen wird.
- 4) Das Radikal reagiert in der Wasserphase mit anderen Radikalen und bildet dadurch wasserlösliches Homopolymer. In diesem Fall müssen die Monomere sehr gut wasserlöslich sein. Dabei werden keine Latexteilchen gebildet.
- 5) Das Radikal wächst bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad in der wässrigen Phase. Das Polymerradikal fällt aus, wenn der Polymerisationsgrad der wachsenden Kette den kritischen Wert überschreitet. Dabei werden Primärteilchen gebildet. Die Primärteilchen können zur Stabilisierung mit weiteren Primärteilchen koagulieren und Latexteilchen bilden.
- 6) Das Radikal reagiert in der Wasserphase mit einem gelösten Monomer zu einem Oligomerradikal.

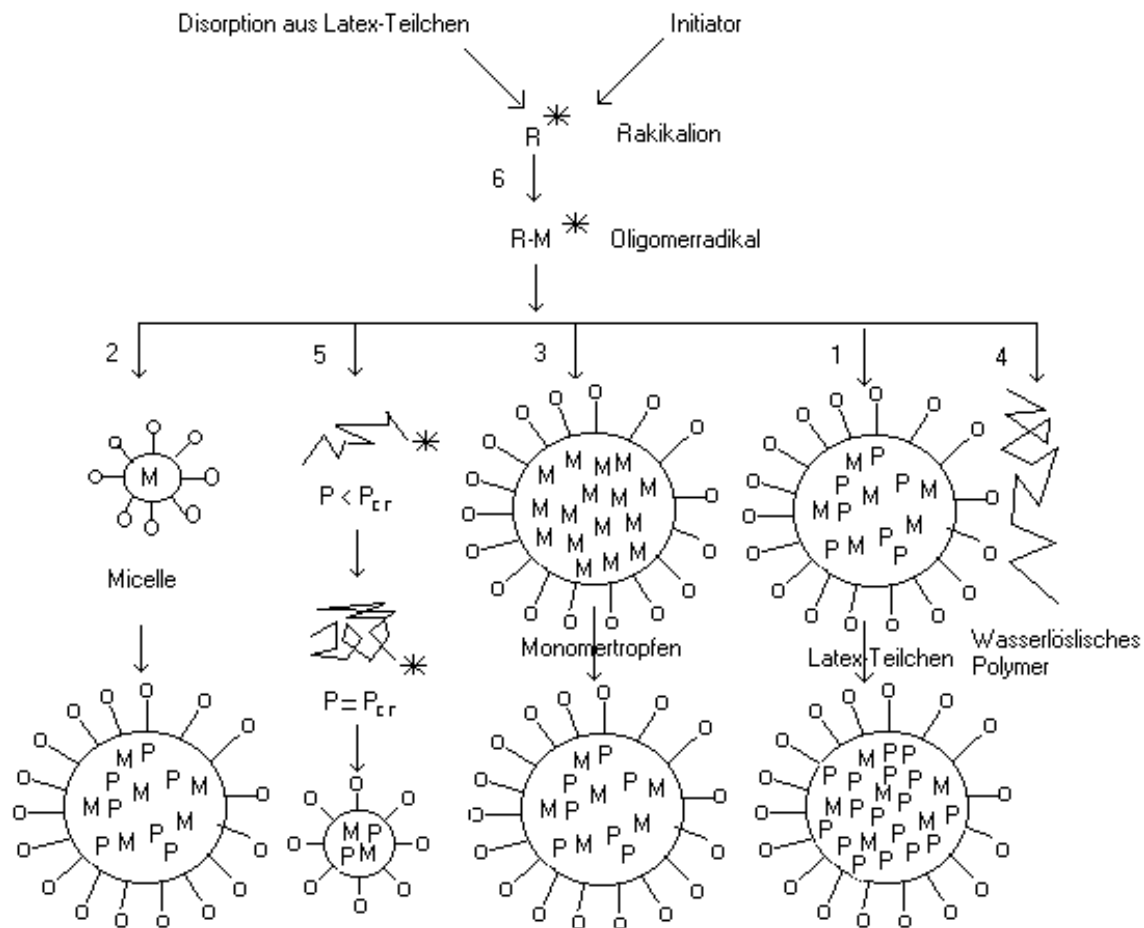


Abbildung 2.3 Mögliche Reaktionswege in einer Emulsionspolymerisation

Die Stabilisierung der Teilchen durch zusätzliche Emulgatormenge spielt bei allen Mechanismen eine signifikante Rolle, da sonst eine Koagulation auftritt.

Fast jedes Monomer kann auch mit geringer Konzentration ein Oligomerradikal bilden. Bei einem schlecht wasserlöslichen Monomer werden in der Wasserphase zwei bis drei Monomereinheiten an das Primärradikal angelagert, bevor das Radikal in ein Partikel eintritt [5].

Bei wasserlöslichen Monomeren wie Acrylaten wird die Konzentration des Monomers in der wässrigen Phase zunehmen, und es wird entsprechend mehr Monomereinheiten angelagert [6].

Zusätzlich existiert die homogene Nukleierung für polare Monomere, wonach Polymerteilchen nach dem Ausfallen von Oligomerradikalen bei Überschreitung einer kritischen Kettenlänge entstehen [11].

Die Neigung der Bildung von Homopolymerisation bei den sehr gut wasserlöslichen Monomeren, wie Acrylnitril (bei 0°C löst sich 7,2% Acrylnitril in Wasser, bei 40°C 7,9%, bei 50°C 8,4%) [78] ist stark. Die Polymerisation findet dann teilweise in Lösung statt. Weil die Homopolymerisation im allgemeinen nicht erwünscht ist, werden nur geringe Anteile des wasserlöslichen Comonomers eingesetzt. Dann kann der Anteil der Homopolymerisation gegenüber den anderen Reaktionswegen vernachlässigt werden.

Das Kettenwachstum in der Wasserphase bis zum kritischen Polymerisationsgrad wird vernachlässigt, da das Radikal in der Wasserphase mit größerer Wahrscheinlichkeit eher auf eine Mizelle trifft als ein Monomermolekül. Aufgrund der viel größeren Oberfläche der Mizelle im Vergleich zu den Tropfen wird eine Initiieren in den Monomertropfen vernachlässigt.

Zusätzlich wurde die Theorie des koagulativen Mechanismus entwickelt, die an die Theorien der Partikelbildung in Mizellen und die homogene Nukleierung Zweifel gestellt hat. Danach werden die kleinen Oligomer-Teilchen, die durch homogene Nukleierung entstanden sind und deren Wachstum sehr langsam erfolgt, zu Latex-Teilchen koagulieren oder mit schon vorhandenen Latex-Teilchen zusammenstoßen [19]. Dieser Mechanismus findet bei den experimentellen Ergebnissen von Hansen und Ugelstad [13] Anwendung.

Ein weiterführender Mechanismus zur Teilchenbildung wurde vorgeschlagen [9]. Danach koagulieren Primärteilchen sowohl mit Teilchen identischer Größe (Homo-Koagulation), als auch mit größeren Teilchen, die schon vorher Koagulationen eingegangen sind (Hetero-Koagulation). Die Hetero-Koagulation kann auch nach der Teilchenbildungsperiode als Reaktionsmechanismus auftreten.

Es ist auch Latex aus einer Emulsion ohne Zusatz von einem Emulgator produzierbar. Deshalb stellte Fitch die homogene Nukleierung als einen neuen Mechanismus zur Teilchenbildung vor [8]. Nach der Hansen-Ugelstad-Fitch- Tsai Theorie (HUFT) wachsen in der Wasserphase größere Oligomerradikale, wenn ansonst kein anderer Reaktionsweg für die Radikale möglich ist. Die Oligomerradikale sind bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad löslich und fallen oberhalb dieses Wertes aus der Wasserphase als Primärteilchen aus. Die Primärteilchen können sich durch ionische Endgruppen der Initiatorreste, kurzkettige oberflächenaktive Oligomere oder auch weitere Agglomerationen mit anderen Primärteilchen stabilisieren. Wie in einem Latexteilchen, sind auch in den Primärteilchen Monomere gelöst und reagieren dort.

Bei der Saat-Polymerisation wird eine Teilchenbildungsphase vermieden, indem ein auspolymerisierter Polymerlatex zu Reaktionsbeginn vorgelegt und mit Monomeren gequollen wird. Die Radikale treten dann bevorzugt in die schon vorhandenen Latexteilchen ein. In Konkurrenz zu der Radikalaufnahme in Latexteilchen tritt bei einer zu geringen Teilchenzahl im Saatlatex die homogene Nukleierung oder bei einer Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC der Mizellenstart auf. Dies führt zu einer unerwünschten Teilchenneubildung. Der Vorteil einer Saat-Polymerisation liegt in den definierten Reaktionsbedingungen, wie einer bekannten, vorwählbaren Teilchenzahl oder einer definierten, engen Teilchengrößenverteilung. Die Saat-Polymerisation wird häufig als Modellsystem für kinetische Untersuchungen genutzt, weil die komplizierte, schwer beschreibbare Teilchenbildungsperiode und gegebenenfalls eine breite Teilchengrößenverteilung entfallen. Die Reaktionsbedingungen bestimmen den Teilchenbildungsmechanismus in der Emulsionspolymerisation. Der Beitrag der homogenen Nukleierung als Teilchenbildungsmechanismus bei den hydrophileren Monomeren ist nicht so ausgeprägt wie bei den hydrophoben Monomeren wie Styrol beim

Überschreiten der CMC. Insbesondere in der konventionellen Emulsionspolymerisation kann schwer zwischen einer homogenen Nukleierung und dem Mizellenstart unterschieden werden.

Allgemein kann man sagen, dass bei der Emulsionspolymerisation von Monomeren mit einer relativ hohen Wasserlöslichkeit, wie Acrylnitril, die homogene Nukleierung überwiegt, wenn die Emulgatorkonzentration unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration CMC liegt. Bei der Emulsionspolymerisation mit einer hohen Emulgatorkonzentration und Monomeren, die eine niedrige Wasserlöslichkeit haben, findet die Teilchenbildung in Mizellen statt.

2.7 Das Partikelwachstum

Im Gegenteil zu der Masse-, Lösungs- oder Suspensionspolymerisation folgt die Emulsionspolymerisation nicht der Kinetik der freien Radikalischen Polymerisation homogener Stoffsysteme. Da bei der Emulsionspolymerisation jedes Teilchen von der Bulk-Phase isoliert ist und jeder Ort der Polymerisation von den anderen isoliert ist, so dass die Polymerisation in den Latexteilchen und in den mit Monomeren gequollenen Mizellen stattfindet.

Deshalb kann man annehmen, dass die Abbruchgeschwindigkeit zweier Radikale geringer als bei der Massepolymerisation ist. Eine Konsequenz daraus ist, dass die molekulare Masse des resultierenden Polymer bei der Emulsionspolymerisation im Vergleich zur Massepolymerisation höher ist. Aufgrund der Reaktionsorte-Isolierung wachsen die Polymerketten in der Mitte länger. Die quantitative Theorie der Emulsionspolymerisation von Smith und Ewart vernachlässigt die molekularen Wechselwirkungen der Grenzflächen, die Partikelwechselwirkungen, die wahre und scheinbare Löslichkeit der Monomere, die Emulgatoradsorption und die Gleichgewichtskonzentration der Monomere in den Partikeln beeinflussen [12]. Der große Unterschied in den Parametern führt zu einer Änderung im Mechanismus der Teilchenbildung, den kolloidalen Eigenschaften des Latex und in der Kinetik des Prozesses. Die Koagulation der wasserlöslichen Monomere spielt bei der Emulsionspolymerisation eine signifikante Rolle, die auf die hohe Wasserlöslichkeit der Monomere, die verminderte

Absorption von Emulgator und die höhere Wachstumsgeschwindigkeit der polaren Polymere zurückzuführen ist. Zu wasserlöslichen Monomeren gehört unter anderem Acrylnitril mit einer Löslichkeit von 7.2% bei 0 °C, 7,6% bei 40 °C und 8,4% bei 50°C in Wasser [78].

2.8 Modelle für die kinetischen Parameter

Die Bestimmung der kinetischen Parameter, die in die Berechnung der Polymerisationsgeschwindigkeit eingehen, wird entweder aus unabhängigen Messungen oder häufiger durch Anpassung an ein kinetisches Modell erhalten. In dem kinetischen Modell werden weitere Abhängigkeiten der einzelnen Parameter (z. B. vom Umsatz) berücksichtigt. Ihre Modellierung wird im folgenden für das Wachstum, den Eintritt, den Austritt und den Abbruch der Radikale kurz betrachtet.

2.8.1 Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts in die Latex-Teilchen

Die Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts in die Latexteilchen ρ steht mit der Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls ρ_i , mit dem Radikalausritt aus Latexteilchen und mit der Abbruchreaktion in der Wasserphase im Zusammenhang. Für die theoretische Beschreibung des Radikaleintritts gibt es zur Zeit verschiedene Vorstellungen:

★Die Kollisionstheorie sagt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Aufeinandertreffen von Radikal und Latexteilchen ist. Die Eintrittsgeschwindigkeit ist daher proportional zu der Oberfläche des Latexteilchens.

★Das Modell des Oligomereintritts betrachtet die Diffusion der eintretenden Spezies als begrenzenden Schritt. Die elektrostatische Wechselwirkung und die Proportionalität zum Radius der Latexteilchen sind damit entscheidend.

★Die Emulgatorverdrängungstheorie gibt an, dass die Eintrittsgeschwindigkeit von der Belegungsdichte mit Emulgator abhängt.

Die experimentellen Werte für die Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts widersprechen der Kollisionstheorie. Weiterhin zeigen die Oberflächenbelegung der Partikel mit Emulgator, die Oberflächenladung und die Ionenstärke des Systems keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Radikaleintritts. Alle 3 Modelle widersprechen den experimentellen Ergebnissen.

Ein neues Modell zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Wachstum der Radikale in der Wasserphase bis zu einem kritischen Polymerisationsgrad ist. Durch den Wachstumsschritt wird das meist hydrophile Radikal durch die Monomereinheiten hydrophober. Oberhalb dieses kritischen Polymerisationsgrades wird das Radikal irreversibel durch die Latex-Teilchen absorbiert. Unterhalb des kritischen Polymerisationsgrades erfolgt der Radikaleintritt und -austritt reversibel und sehr schnell. Damit ist die Geschwindigkeitskonstante des Radikaleintritts von der Ionenstärke, der Oberflächenbelegung, dem Monomeranteil im Latexteilchen und der Latexteilchengröße unabhängig [35,36].

2.8.2 Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums

In der Emulsionspolymerisation wird häufig der für die Polymerisation in Lösung, in Masse oder in Suspension bestimmte Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p eingesetzt. Der Wachstumsschritt berücksichtigt sowohl die chemische Reaktion als auch die Diffusion der Polymerkette und des Monomers. Steigt der Polymeranteil zu hohen Werten an, kann die Diffusion der Polymerkette durch die Viskosität der Lösung behindert werden. Damit wird die Diffusion der Polymerkette im Vergleich zur Diffusion der Monomere geschwindigkeitsbestimmend.

Zudem kann bei hohen Umsätzen die Glasatemperatur der Polymerlösung in dem Bereich der Reaktionstemperatur ansteigen. Durch das glasartige Erstarren der Polymerlösung wird dann die Diffusion der Monomermoleküle stark eingeschränkt und die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion nimmt signifikant ab [39].

2.8.3 Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs

Der Radikalabbruch kann generell nach Bensen und North [20] in drei Teilschritten beschrieben werden:

- 1) Annäherung der Polymerketten durch Translationsdiffusion der Knäulschwerpunkte
- 2) Annäherung der Radikalischen Kettenenden durch Segmentdiffusion, d. h. Veränderung der Knäuelkonformation
- 3) chemische Reaktion

Da Schritt 3 sehr viel schneller als die beiden anderen Schritte verläuft, ist der Abbruch diffusionskontrolliert. Die Diffusion der Radikale ist vom Polymeranteil, von der mittleren Molekularmasse der Polymermatrix und vom Polymerisationsgrad der reagierenden Radikale abhängig. So dass der Umsatz der Reaktion und die Reaktionsbedingungen entscheidend sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist bei niedrigen Umsätzen die Segment-Diffusion, während bei hohen Umsätzen die Translationsdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird, da die Diffusion der verwickelten Ketten sehr langsam wird [21].

Mehrere Modelle liegen zur Beschreibung dieses Gel-Effekts zugrunde, wie z. B. der Zusammenhang der kinetischen Konstanten mit dem freien Volumen [23], mit der Viskosität des Reaktionsmediums [24,25], dem Umsatz [26,27], sowie der Zusammenhang der Polymer-radikalkonzentration mit dem Umsatz [31,32].

Da der Gel-Effekt erst bei hohen w_p -Werten eintritt, kann die bei niedrigen Umsätzen der Massepolymerisation ermittelte Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs k_t notwendigerweise für die Emulsionspolymerisation uneinsetzbar sein. Die Geschwindigkeitskonstante ähnelt eher den während des Gel-Effektes beobachteten Abbruchkonstanten, bei denen der Einfluß des Umsatzes z. B. durch Polymerverschlaufung mit der "Verwicklung-Theorie" beschrieben wird.

Unabhängig von mechanistischen Beschreibungen kann die Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs direkt nach einer von Ballard entwickelten Methode [4] durch γ -Radiolyse-

Relaxation bei verschiedenen Polymeranteilen bestimmt werden. Mit diesem Meßverfahren ergeben sich bei hohen Massenanteilen des Polymers $w_p > 0$ viel kleinere Geschwindigkeitskonstanten als für $w_p = 0$. Für einen weiten Bereich bei kleinen Polymeranteilen zeigen sich aber nahezu konstante Werte von k_t .

Bei den wasserlöslichen Monomeren muß der Radikalabbruch in der wässrigen Phase neben dem Radikalabbruch in den Latexteilchen berücksichtigt werden [34].

2.8.4 Geschwindigkeitskonstante des Radikalaustritts aus Latexteilchen

Die Geschwindigkeitskonstanten des Radikalaustritts k_o werden in vier Teilschritte unterteilt:

- 1) Übertragung des Radikals auf ein Monomer, mit der Übertragungskonstante k_{tr}
- 2) Wachstum des Radikals, mit der Wachstumsrate k_p
- 3) Diffusion im Latexteilchen zum Rand, mit dem Diffusionskoeffizient D_p
- 4) Diffusion in der Wasserphase vom Partikel weg, mit dem Diffusionskoeffizient D_w

Da die neu gebildeten Radikale im Vergleich zu den wasserunlöslichen wachsenden Polymerketten niedrigere, freie Energie haben, können nur die neu gebildeten Radikale in die polare, nichtorganische Phase austreten. Aus der Übertragungs-Diffusions-Theorie ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante des Radikalaustritts der Gleichung:

$$k_o = \frac{\left(\frac{3 z D_w}{r^2}\right) \left(\frac{k_{tr}}{k_p}\right)}{\left(\frac{q + 6D_w}{D_p}\right)} \quad (2.27)$$

z ist der Polymerisationsgrad der austretenden Radikale, r der Latexteilchenradius, und q der Verteilungskoeffizient der austretenden Teilchen. Näherungsweise kann man q als das Verhältnis der Monomerkonzentration zwischen Partikel und Wasserphase ansehen.

$$q = \frac{[M]_p}{[M]_w} \quad (2.28)$$

Experimentell ergibt dieses Modell für Styrol eine gute Übereinstimmung. Auch die umgekehrte Proportionalität zur Oberfläche der Teilchen ($k \propto 1/r^2$) sowie der Konzentration des Kettenüberträgerreagenz [39].

2.9 Copolymerisation

Die Copolymerisation ist eine simultane Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren. Da sich eine Copolymerkette aus zwei oder mehreren Monomerarten zusammensetzt, ist der Reaktionsmechanismus der Copolymerisation in hohem Maße von den unterschiedlichen Eigenschaften der Monomere, der Monomerkombination und den jeweiligen Monomeranteilen abhängig. Es wird Bipolymer genannt, wenn sich das Copolymer aus zwei verschiedenen Monomeren zusammensetzt. Bei drei, wird es Terpolymer, bei vier oder mehr Monomerarten wird es Quaterpolymer genannt. Eine Vielzahl von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften können hergestellt werden. Es ist das Bestreben die einzelnen Polymere sich miteinander zu verbinden und Brücken zu bilden. So lassen sich Kunststoffe herstellen, deren Eigenschaften auf den jeweiligen Verwendungszweck sorgfältig abgestimmt sind. Durch Copolymerisation mit Acrylnitril erhält man Polymerisate, die gegen besondere Lösungsmittel beständig sind, z.B. Spritzgußartikel aus Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril.

Die Basisstrukturen von der Verteilung der Copolymeren sind zu unterscheiden:

1) Alternierende Verteilung, in der die Monomere A und B abwechselnd eingebaut ist.

(-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-).

2) Statistische Verteilung mit einer zufälligen Anordnung der Monomere in der Polymerkette.

Emulsionspolymerisation

(-A-B-B-B-B-A-B-A-A-A-A-B-B-)

(-A-C-B-C-A-B-C-C-A-B-B-B-A-A-)

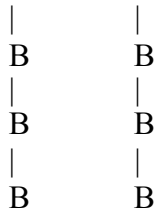
3) Block-Copolymere, in denen Blöcke der einzelnen Monomere vorliegen.

(-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-)

(-B-B-B-B-B-C-C-C-C-C-C-C-A-A-A-A-)

4) Propf-Copolymere, in denen auf eine Grundkette aus einem Monomer Seitenketten aus einem zweiten Monomer (verzweigte Copolymere) aufgepfropft sind.

(-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-)



Schema 1 ist nur ein Sonderfall aus einer Reihe von Möglichkeiten. Schema 2 stellt den allgemeinsten Fall eines Zweikomponentenmischpolymeren dar, bei dem die beiden Komponenten im Verhältnis der eingesetzten Monomere statistisch längs der Kette verteilt sind. So ist die Mehrzahl der technisch hergestellten Copolymere aufgebaut. Ebenso gut kann man auch drei Monomere miteinander in den verschiedensten Verhältnissen terpolymerisieren.

Von gewissem Interesse ist die Möglichkeit, zwei verschiedene Homopolymere miteinander zu langen Ketten zu verknüpfen, wie es in Schema 3 angedeutet ist. Man spricht in diesem Falle von Segmentpolymeren oder Blockcopolymeren.

Von weit größerer technischer Bedeutung sind die gewöhnlichen Copolymerisate von ungesättigten Verbindungen gemäß Schema 2. Die Kombinationsmöglichkeiten zur Herstellung von Zweier- und Dreier-Polymerisaten sind dadurch begrenzt, weil nicht jede Vinylverbindung mit jeder anderen zur Bildung von Copolymerisaten befähigt ist. So zeigt z. B. Styrol wenig Neigung, mit Vinylchlorid oder Vinylacetat Copolymerisate zu bilden. In solchen

Fällen polymerisieren die Komponenten wenigstens zum größten Teil nebeneinander, und man erhält Mischungen von Polymerisaten. Fast alle sind nicht miteinander verträglich [98].

Die Zusammensetzung des entstehenden Copolymeres und seine Sequenzlängenverteilung hängt von der Reaktivität der Monomere und deren Konzentrationen ab. Die Reaktivität der Monomere wird dabei an den Geschwindigkeitskonstanten gemessen. Da jede Monomereinheit eine unterschiedliche Reaktivität besitzt, gibt es unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Wachstumsschritte.

2.9.1 Kinetik der Copolymerisation

Unabhängig voneinander veröffentlichten 1994 Mayo und Lewis, Alfrey, Goldfinger und Wall ein Modell zur Kinetik der Copolymerisation [82,83,84]. Sie sind davon ausgegangen, dass die unterschiedliche Reaktivität eines Polymerradikals ausschließlich von dem aktiven Molekül der Polymerkette bestimmt wird und die Wachstumsreaktionen als irreversibel angenommen werden und der Monomerverbrauch für Start und Abbruch der Reaktion vernachlässigt wird. Unter diesen Voraussetzungen und der Annahme, dass beide Monomere nach dem gleichen bimolekularen Mechanismus reagieren, können folglich vier mögliche Kettenwachstumsreaktionen formuliert werden:

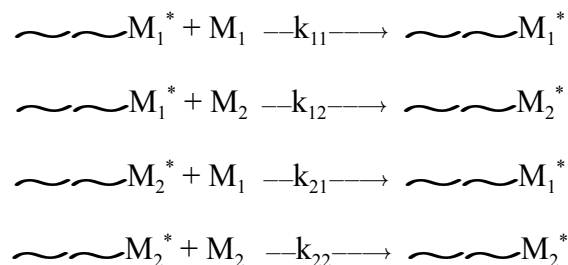


Abbildung 1.1 Wachstumsschritte bei der Copolymerisation von Monomer 1 und 2

Die Beschreibung des Gesamtverbrauchs an Monomeren im Verlauf einer Polymerisation kann durch das Differentialgleichungssystem wie folgt ausgedrückt werden:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*].[M_2] + k_{12}[M_1^*].[M_2] \quad (2.30)$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*].[M_1] + k_{21}[M_2^*].[M_1] \quad (2.29)$$

Wobei k_{11} und k_{22} die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation beschreiben und k_{12} , k_{21} die Geschwindigkeitskonstanten der Kreuzwachstumsschritte sind. $[M_1]$ und $[M_2]$ sind die Konzentrationen der jeweiligen Monomere und $[M_1^*]$ und $[M_2^*]$ die Konzentrationen der Polymerketten mit dem jeweiligen Monomer am reaktiven Kettenende.

Zur Vereinfachung der Polymerisationsbeschreibung werden Copolymerisationsparameter (relative Reaktivität) r_1 und r_2 definiert. Sie beschreiben das Verhältnis der Homopolymerisationsgeschwindigkeit zu der Copolymerisationsgeschwindigkeit

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.31)$$

Bei radikalischer Copolymerisation sind Stoffsysteme, in denen beide r -Werte größer als eins sind, noch unbekannt.

Die Copolymerisationsgleichung von Mayo und Lewis [58], die die Zusammensetzung eines Copolymeres in Abhängigkeit des momentanen Verhältnisses der Monomerenkonzentrationen $[M_1]$ und $[M_2]$ bei differentiellem Umsatz und den Copolymerisationsparametern r angibt, wurde bei der Annahme einer stationären Radikalkonzentration bei der Copolymerisation abgeleitet:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (2.32)$$

Oder in anderer Form.

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

Obwohl die Mayo-Lewis-Gleichung ihren Ursprung in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen hat, macht sie keinerlei Aussagen zur Kinetik einer Copolymerisationsreaktion, da die Zeit vernachlässigt wird. Danach kann nur das momentane Verhältnis der Monomere im binären Gemisch und im gebildeten Copolymer beschreiben. Deshalb kann diese Gleichung nicht direkt für die Beschreibung einer absatzweisen Copolymerisation bis zu einem bestimmten Umsatz benutzt werden. Zusätzlich sind ein paar Voraussetzungen für die Ableitung ihrer Gleichung zu beachten:

- Die Ableitung ist nur für unendliche Copolymermoleküle > 50 Einheiten.
- $[M]$ für beide Monomere geben die Konzentration am Ort der Polymerisation an.
- Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante hängt nicht vom vorletzten Ketengliedern ab.
- Alle Schritte sind irreversibel
- Beide Monomere reagieren nach dem gleichen binären Mechanismus.
- Die Lebensdauer der aktiven Polymere ist kurz gegenüber der gesamten Reaktionsdauer.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in den Latex-Teilchen wird von den Copolymerisationsparametern und die Monomerkonzentration am Ort der Polymerisation bestimmt. Bei sehr wenig wasserlöslichen Monomersystemen ist das Monomerverhältnis in den Latex-Teilchen und den Monomertropfen gleich dem in der Ausgangsmischung. Abweichungen von dem Idealverhalten treten für stärker wasserlösliche Monomere auf, weil die Monomere zusätzlich in der wässrigen Phase polymerisieren können. Dabei kann die eingesetzte Monomerenkonzentration in der Ausgangsmischung nicht mehr die Konzentration in den Latex-Teilchen entsprechen.

Anhand der Copolymerisationsparameter können verschiedene Fälle unterschieden werden:

Emulsionspolymerisation

$r_1 = 0$ Hier wird ausschließlich ein alternierendes Copolymer eingebaut.

$r_1 = 1$ Beide Monomere werden gleich in die Polymerkette eingebaut.

$r_1 = \infty$ Es wird nur Homopolymerisation gebildet.

$r_1 < 1$ Das fremde Monomer wird bevorzugt eingebaut ($k_{11} < k_{12}$).

$r_1 > 1$ Das eigene Monomer wird bevorzugt eingebaut ($k_{12} < k_{11}$).

Die ersten drei Fällen werden selten erreicht.

Die Molenbrüche der Monomerphase f und der momentan entstehenden Polymerphase F können in der Copolymerisationsgleichung (2.31) eingesetzt werden. Somit wird die gebräuchliche folgende Form der Copolymerisationsgleichung erhalten.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.33)$$

$$F_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = (1 - F_2) \quad (2.34)$$

$$f_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = (1 - f_2) \quad (2.35)$$

Die Copolymerisationsgleichung kann in einem Copolymerisationsdiagramm graphisch dargestellt werden. Bei der Darstellung der Veränderung der Zusammensetzung des entstehenden Copolymers und des Monomergemisches während der Reaktion beim Einsatz eines Copolymerisationssystems mit Polymerisationsparameter $r_1 < 1$ und $r_2 < 1$ entsteht bei den Monomergemischen gegen Ende der Polymerisation im Reaktionssystem ein heterogenes Copolymer, ausgenommen auf dem azeotropen Punkt, da dort noch das Polymer stets aus der gleichen Zusammensetzung wie das Monomergemisch besteht. Denn die Zusammensetzung des entstehenden Copolymeres kann sich während der Reaktion stark verändern. Die Monomerphase wird damit durch die Reaktion nicht verändert.

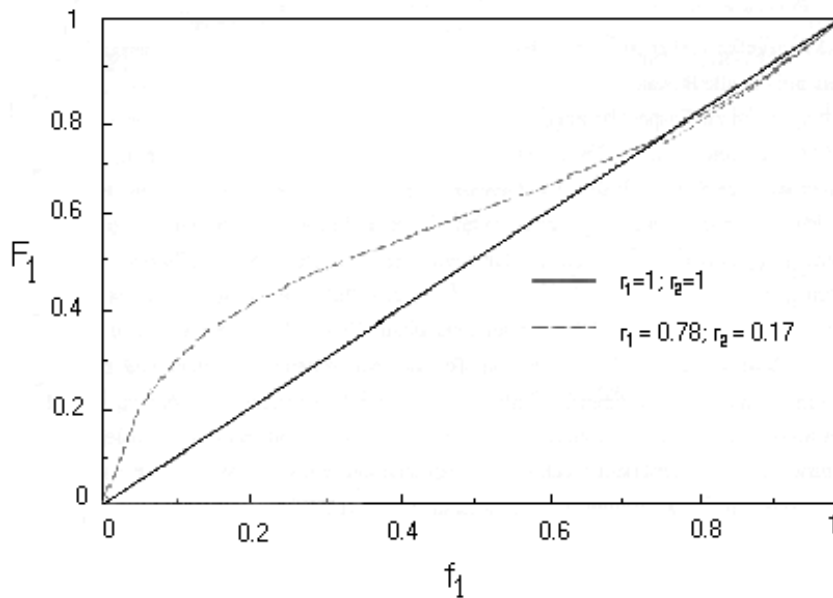


Abbildung 2.4 Copolymerisationsdiagramm des Systems Styrol/n-BA

Generell tritt ein azeotroper Punkt dann auf, wenn beide r -Werte zugleich kleiner als eins sind. Dann führt während der Reaktion jede Startzusammensetzung unterhalb des azeotropen Punktes, $f_1 < f_{1,azeotrop}$, zu einer Verarmung des Monomergemisches 1. Oberhalb des azeotropen Punktes reichert sich Monomer 1 an. Bei steigendem Umsatz geht die Zusammensetzung der Monomerphase immer zu den reinen Monomeren hin. Daher ist eine Reaktion am azeotropen Punkt instabil gegenüber einer Störung der Polymerisation. Sobald der Molenbruch des Monomers nicht mehr dem des azeotropen Punktes entspricht, reichert sich ein Monomer an. Die Polymerisation läuft aus dem Azeotrop hinaus, damit ein chemisch homogenes Polymer erhalten werden kann. Beim kontrollierten Zulauf des Monomergemisches bleibt dann der Molenbruch in der Monomerphase während der Copolymerisation konstant, auch wenn ein Monomer reaktiver als das andere ist.

2.9.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

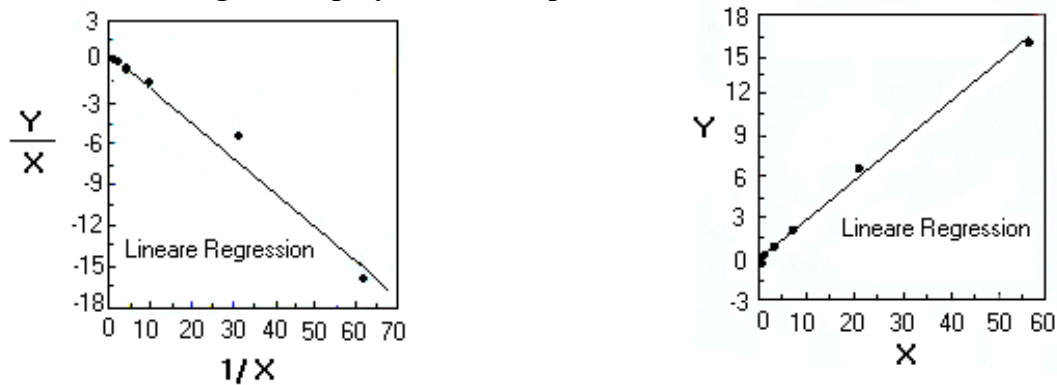


Abbildung 2.5 Graphische Darstellung zur Bestimmung der r -Werte mit der Fineman-Ross-Methode

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgt durch die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung bei unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen experimentell. Dabei muß die Reaktion bei geringen Umsätzen abgebrochen werden, weil die Copolymerisationsgleichung nur für differentielle Umsätze gilt. Zusätzlich verändert sich die Zusammensetzung der Monomerphase durch den kleinen Umsatz kaum. Im folgenden sind einige Methoden kurz erläutert. Bei der Fineman und Ross Methode [59] wird die Copolymerisationsgleichung von Mayo und Lewis vorausgesetzt. Nach kurzer Umformung und Multiplikation mit dem Monomerverhältnis erhält man:

$$F f - F = -r_2 f + r_1 F^2 \quad (2.36)$$

Werden die experimentell ermittelten Zusammensetzungen der Monomerphase und der Polymerphase gemessen und die umgerechneten Ergebnisse dann graphisch dargestellt, können die Copolymerisationsparameter durch eine lineare Regression als Steigung und Achsenabschnitt einer Ausgleichsgeraden ermittelt werden. Um die erhaltenen Ergebnisse mit der Methode nach Fineman und Ross zu vergleichen, wird die Gleichung (2.36) durch f dividiert.

$$\frac{F(f-1)}{f} = -r_2 + r_1 \frac{F^2}{f} \quad (2.37)$$

$$\text{wobei } F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ und } f = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.38)$$

F ist der Molenbruch im Copolymer und f der Molenbruch, der die Monomermischung wiedergibt.

Mit der Finman-Ross Methode bildet sich durch die Umrechnung der Daten eine Ungleichverteilung auf der Ausgleichsgeraden. Besonders in der Nähe des Ordinatenschnittpunktes der Abszisse häufen sich die umgerechneten Messpunkte. Eine Ungenauigkeit der Daten hat einen kleinen Einfluß auf die Steigerung der Ausgleichsgerade, wo nur wenige Messpunkte weit verteilt liegen.

Kelen und Tüdös (1975) [61] führten in die Linearisierung der Copolymerisationsgleichung eine Konstante $\alpha > 0$ ein. Danach werden die umgerechneten Messdaten infolge der Einführung des neuen Parameters α durch lineare Regression besser verteilt.

$$\frac{Y}{X} = r_2 \frac{1}{X} + r_1 \quad (2.39)$$

Wobei

$$Y = \frac{F(f-1)}{f} \text{ und } X = \frac{F^2}{f}$$

Weitere Vereinfachung kann durch die Einführung von den Konstanten γ und λ erzielt werden.

$$\gamma = \frac{X}{\alpha + X} \text{ und } \lambda = \frac{Y}{\alpha + X} \quad (2.40)$$

$$\alpha = \sqrt{X_{\min} \cdot X_{\max}}$$

$$\lambda = -\frac{r_2}{\alpha} + \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \gamma \quad (2.41)$$

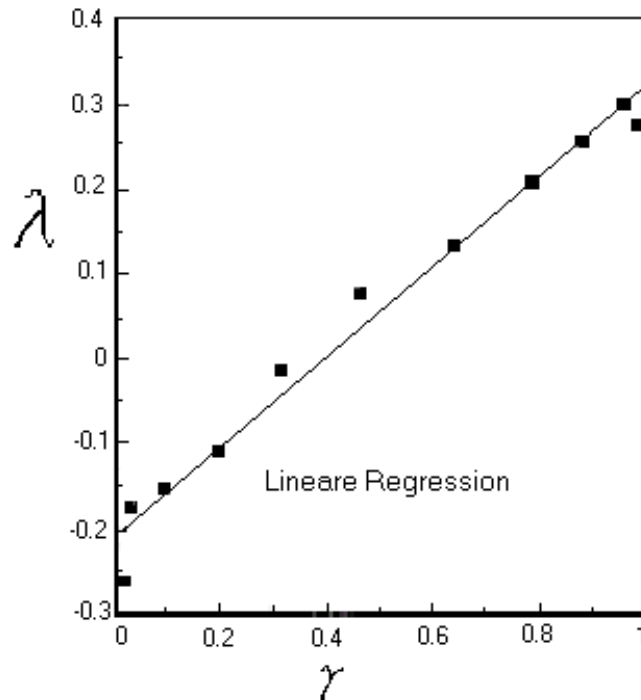


Abbildung 2.6 Kelen-Tüdös-Diagramm zur Bestimmung der r -Werte

Die Auswertung wird durch ein Programm erfolgen, das die Werte mit der größten Abweichung zur Verbesserung des Korrelationskoeffizienten eliminiert.

Auch verschiedene nichtlineare Optimierungsmethoden können die Copolymerisationsgleichung direkt an die Messpunkte angepaßt werden. Als gesamtes Ergebnis führen die Methoden oft zu einer fehlerhaften Bestimmung und einer breiten Variation der Copolymerisationsparameter. Als meist statistisch stabile, aber sehr rechenaufwendige Methode für die Analyse der Zusammensetzung ist die nichtlineare Methode, die schon 1964 für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter vorgeschlagen wurde [60]. Sie konnte sich aber nicht weiter durchsetzen.

Im Allgemeinen kann die Anwendung der linearen Regressionsmethoden für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter zu falschen Ergebnissen führen. Da eine lineare Regression eine fehlerfreie unabhängige Variable benötigt und eine mit einem konstanten Fehler behaftete abhängige Variable braucht. Bei der Fineman/Ross-Methode sind beide Variablen jedoch mit einem nicht konstanten Fehler behaftet. Die Erweiterung von Kelen und Tüdös weist ebenfalls diese Schwäche auf. Es ergeben sich durch geeignete Versuchsplanung geringere Fehler für die Copolymerisationsparameter. Ein weiterer Nachteil der differentiellen Verfahren ist, dass sie mit relativ wenig Versuchen bei geringen Umsätzen arbeiten. Die Datenmen-

Emulsionspolymerisation

ge ist daher begrenzt und der Fehler in der Polymeranalyse hat einen großen Einfluß auf das Ergebnis.

	Zahlenwert	Temperatur	Polymerisationsart	Literatur
r_1	$0,52 \pm 0,04$	70-80 °C	Emulsion	[73]
r_1	$0,44 \pm 0,04$	50 °C	Emulsion	[74]
r_1	0,44	50 °C	Emulsion	[54]-----
r_1	0,275	70 °C	Emulsion	[76]
r_1	0,65	25 °C	Emulsion	[80]
r_1	0,9	90 °C	Masse	[82]
r_1	0,66	70°C	Emulsion	
r_2	0,1	25°C	Emulsion	[80]
r_2	0,47	70°C	Emulsion	
r_2	0,16	50°C	Lösung	[81]
r_2	0,19	90°C	Masse	[82]
r_3	$0,03 \pm 0,03$	70-80 °C	Emulsion	[73]
r_3	$0,1 \pm 0,02$	50 °C	Emulsion	[74]
r_3	0,09	50 °C	Emulsion	[54]
r_3	0,062	70 °C	Emulsion	[76]
r_3	$0,04 \pm 0,04$	60 °C	Masse	[77]
r_3	$0,03 \pm 0,005$	86,5 °C	Masse	[77]
r_{12}	0,66	70°C	Emulsion	[43]
r_{13}	$0,43 \pm 0,07$	50°C	Emulsion	[54]
r_{13}	$0,40 \pm 0,07$	50°C	Emulsion	[54]
r_{13}	$0,44 \pm 0,04$	50°C	Emulsion	[54]

	Zahlenwert	Temperatur	Polymerisationsart	Literatur
r_{13}	0,276	70°C	Emulsion	[43]
r_{21}	0,47	70°C	Emulsion	[43]
r_{23}	1,17	70°C	Emulsion	[43]
r_{31}	0,062	70°C	Emulsion	[43]
r_{31}	0,1±0,044	50°C	Emulsion	[54]
r_{31}	0,082±0,04	50°C	Emulsion	[54]
r_{31}	0,1±0,02	50°C	Emulsion	[54]
r_{32}	0,708	70°C	Emulsion	[43]

Tabelle 1: Copolymerisationsparameter für Styrol r_1 , n-BA r_2 und Acrylnitril r_3 und die Binär-Systeme.

2.9.3 Copolymerisationsparameter in Mehrphasensystemen

Bei der Theorie von Smith und Ewart werden die Mizellen als Reaktionsort bei der Emulsionspolymerisation betrachtet. Für die Emulsionspolymerisation mit wasserlöslichen Monomeren kommt noch die wässrige Phase als weiteren möglichen Reaktionsort im Betracht. In Mehrphasensystemen müssen die Verteilungsgleichgewichte zwischen den Phasen berücksichtigt werden.

Das von Wittmer [68] vorgestellte Modell berücksichtigt die Verteilung unter Anwendung des Nernstschen Verteilungskoeffizienten Φ , der die Verteilung von einem Monomer zwischen Wasserphase w und organischer Phase o beschreibt. Das Monomerverhältnis ist identisch, wenn der gleiche Verteilungskoeffizient für die Polymerphase und die Monomertropfenphase eingesetzt wird. Damit ist die Berechnung der Zusammensetzung einer organischen Phase, die sowohl das Monomer, der Monomerphase, als auch das der Polymerphase enthält, möglich. Nach Mayo und Lewis gilt:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (2.32)$$

Wobei

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.31)$$

Mit den Verteilungskoeffizienten α und β folgt:

$$\alpha = \frac{[M_1]_o}{[M_1]_w} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{[M_2]_o}{[M_2]_w} \quad (2.43)$$

$[M_1, 2]_o$ geben die Konzentration in den Latex-Teilchen und $[M_1, 2]_w$ die Konzentration in der wässrigen Phase an. Die Mayo-Gleichung erhält dann die Form:

$$\frac{[M_1]_o}{[M_2]_o} = \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]_o}{[M_2]_o}}{1 + r_2 \frac{[M_2]_o}{[M_1]_o}} \quad (2.44)$$

Nach Einführung der Volumina V_o und V_w erhält man das Phasenverhältnis φ von organischer zu wässriger Phase, die dem Volumenverhältnis des wasserunlöslichen Monomers 2 (Volumen der Öl-Phase) zur Wasserphase entspricht.

$$\varphi = \frac{V_o}{V_w} \quad (2.45)$$

Die Gesamtmengen an Monomeren 1 und 2 kann man wie folgt beschreiben

$$\begin{aligned} [M_1] &= V_o [M_1]_o + V_w [M_1]_w \\ [M_2] &= V_o [M_2]_o + V_w [M_2]_w \end{aligned} \quad (2.46)$$

und die Konzentration an einzelnen Monomeren in den Latex-Teilchen beträgt:

$$[M_1]_o = \frac{M_1 \alpha}{\alpha V_o + V_w} \quad (2.47)$$

$$[M_2]_o = \frac{M_2 \beta}{\beta V_o + V_w} \quad (2.48)$$

Durch die Berücksichtigung von dem Phasenverhältnis φ in der Copolymerisationsgleichung ergibt sich dann, mit der Verteilung von Monomer 1, in der Emulsion folgende Gleichung:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1 + r_1 \frac{1 + \frac{1}{\beta \varphi} \frac{M_1}{M_2}}{1 + \frac{1}{\alpha \varphi} \frac{M_2}{M_1}}}{1 + r_2 \frac{1 + \frac{1}{\alpha \varphi} \frac{M_2}{M_1}}{1 + \frac{1}{\beta \varphi} \frac{M_1}{M_2}}} \quad (2.49)$$

oder in andere Form:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1 + r_1 \frac{\alpha \varphi}{1 + \alpha \varphi} \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{\alpha \varphi}{1 + \alpha \varphi} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

wobei bei einem wasserunlöslichen Monomer es gelten kann, dass die Verteilungskoeffizienten $\beta \rightarrow \infty$ ist und dementsprechend wird die Gleichung wie folgt beschrieben:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1 + r_1 \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha \varphi} \frac{M_1}{M_2}}}{1 + r_2 \left(1 + \frac{1}{\alpha \varphi} \frac{M_2}{M_1}\right)} = \frac{1 + r_{1,s} \frac{M_1}{M_2}}{1 + r_{2,s} \frac{M_2}{M_1}} \quad (2.50)$$

$r_{1,s}$ $r_{2,s}$ sind die scheinbaren Copolymerisationsparameter und müssen in der Emulsion bei ungleichen Verteilungskoeffizienten α und β oder bei löslichen Monomeren statt die wahren Copolymerisationsparameter r bestimmt werden. Wobei diese scheinbare Copolymerisationsparameter durch das Phasenverhältnis φ und die Verteilungskoeffizienten α und β stark beeinflusst werden können.

2.9.4 Beeinflussung der Copolymerisation

Die Zusammensetzung des Copolymers kann durch verschiedene Parameter beeinflusst werden.

1) Die Temperatur wirkt über die Geschwindigkeitskonstanten und die r -Werte auf die Polymerzusammensetzung. Durch das Arrhenius-Gesetz wird der Einfluß beschrieben [63]. Dabei ist die Differenz der Aktivierungsenergien zwischen den beiden Wachstumsschritten maßgeblich. Im Allgemeinen sind diese ähnlich groß, deshalb hat die Temperaturänderung einen geringeren Einfluß auf die Copolymerzusammensetzung.

2) Der pH-Wert beeinflusst den Verlauf der Reaktion bei der Copolymerisation von Säuren. Dafür kann ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht zwischen freier Säure und Anion im Säuremonomer als Hauptgrund angesehen werden, wodurch die effektive Monomerkonzentration herabgesetzt wird. Bei einem konstanten pH-Wert kann ein gemittelter Copolymerisationsparameter für die Säure und ihr Anion eingesetzt werden. Verändert sich aber das Verhältnis von Säure zu Anion wie z. B. in der Nähe des pK_s -Wertes der Säuren, werden die r -Werte für das Säure-Paar beeinflusst. Ein geringes Schwanken des pH-Wertes kann jedoch in Regionen weit entfernt von pK_s -Werten vernachlässigt werden [65].

3) Druck und Lösungsmittel beeinflussen auch die Copolymerisation. Durch die Polaritätsänderung des Lösungsmittels verändern sich die r -Werte nur wenig, aber bei einer Druckerhöhung kann die Copolymerisation ideal verlaufen.

4) Eine Veränderung der Monomerkonzentration am Ort der Polymerisation bei mehrphasigen Systemen kann auftreten, wenn eines der Monomere sich in der wässrigen Phase der Emulsion löst. Dann wird das Monomerverhältnis in der Polymerphase nicht mehr dem eingesetzten Monomerverhältnis in der gesamten Emulsion entsprechen [66,67]. Da die Copolymerisationsparameter mit dem Monomerverhältnis in der Polymerphase gekoppelt sind, ist folglich kein direkter Vergleich mit der Masse- oder Lösungspolymerisation möglich. Erst unter Berücksichtigung der Monomerenverteilung in mehreren Phasen können die r -Werte bei der Emulsionspolymerisation mit der Masse- oder Lösungspolymerisation verglichen werden. Als Konsequenz werden die Copolymerisationsparameter für Emulsionen auch als scheinbare Parameter bezeichnet.

5) Die Aktivität von Monomeren und Radikalen sowie der Effekt der Konjugation und der Polarität können die Polymerisation beeinflussen. Da die Reaktionsaktivität eines Monomers und eines Monomerradikals von ihrer Substitutionsgruppe abhängt [69].

Der Polaritätseffekt kann eines der Gründe für die Bildung alternierender Copolymere sein. Bei Monomeren mit größerer Differenz in der Polarität tendieren sie mehr zur Bildung eines alternierenden Copolymeres.

Im allgemein gilt, dass die Substitutionen das Monomerradikal stabilisieren bzw. inaktivieren.

Demzufolge ist die Reaktionsgeschwindigkeit des normalen Monomers größer als die des Monomers mit der konjugierten Substitutionsgruppe. Eine Copolymerisation kommt zustande, wenn zwei Monomere mit konjugierten Substitutionen oder zwei Monomere ohne konjugierte Substitutionen eingesetzt werden. Wenn ein Monomer mehr als einen Substituenten besitzt, resultiert aus der Abstoßung der Substituenten ein sterischer Effekt, der die Reaktivität verringert.

6) Die Viskosität ist eine der wichtigsten Faktoren der Polymerisationsreaktionen, insbesondere bei einem großen Anstieg in der Viskosität mit dem Monomerumsatz. Wobei die Reaktionskinetik (Wärme), die Masse und die momentane Übertragung im Polymerisationsreaktor wichtige Effekte sind, die durch die Viskositätsänderung beeinflusst werden. Bei der Emulsionspolymerisation mit einem Emulgator, der eine niedrige Molmasse besitzt, ist die Viskositätsänderung während der Polymerisation im Vergleich zu den anderen Polymerisationsarten mittelmäßig, wie die Abbildung 2.7 unten zeigt [16].

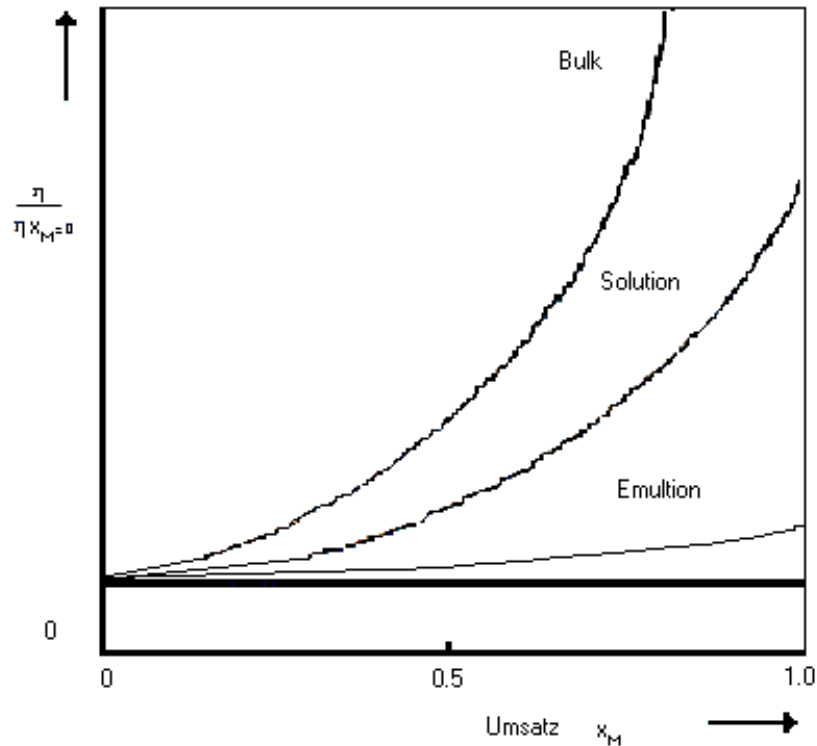


Abbildung 2.7 Darstellung der relative Veränderung in der Viskosität mit dem Monomer-Umsatz bei verschiedenen Polymerisationsverfahren

2.10 Semi-Batch-Emulsionspolymerisation

Zwischen der Batch-Polymerisation und der kontinuierlichen Polymerisation liegt die halbkontinuierliche Polymerisation, die als Semi-Batch-Polymerisation genannt wird [70]. Bei der Herstellung im Semi-Batch-Betrieb werden die Bestandteile klassifiziert und in mehrere Zuläufe eingeteilt. Ein geringer Teil der Zuläufe kann vorgelegt und die Reste der Zuläufe können in einem Zeitraum zudosiert werden.

Das Herstellungsverfahren im Semi-Batch-Betrieb besitzt im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren eine höhere Flexibilität. Durch eine systematisch kontrollierte Dosiergeschwindigkeit der Zuläufe, können hochwertige Polymerlatexe mit spezieller Morphologie,

Polymerzusammensetzung und weiteren Eigenschaften gezielt produziert werden [83,84]. Zusätzlich ermöglicht der Semi-Batch-Betrieb unter dem sicherheitstechnischen Begriff, die Anpassung der Wärmeabfuhrleistung des Reaktors mit der Wärmeproduktionsrate der Polymerisationsreaktion. Die frei werdende Reaktionswärme bleibt in einem bestimmten Zeitraum konstant.

Durch geregelte Dosierstrategien kann bei einer Copolymerisation mit unterschiedlichen Monomerreaktivitäten die Zusammensetzung des Comonomerengemisches in der Emulsion konstant gehalten werden. Dadurch dass bei der Dosierung einer Monomermischung mit konstanter Geschwindigkeit die Konzentration der reaktiveren Monomere abnimmt und die, der Reaktionsträger zunimmt, kann ein einheitlicheres Polymer aufgebaut werden.

Dieser Prozeß ist durch die enge Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zulaufdosiergeschwindigkeit der Polymerbauteile bestimmt [71,72]. Die Polymerisation kann dann nach der Dosiergeschwindigkeit des Monomeres in mehrere Bereiche geordnet werden. Bei niedriger Monomerdosiergeschwindigkeit wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Monomerkonzentration in den Partikeln begrenzt, unabhängig von der Zahl der Teilchen. Im stationären Zustand ist die niedrigste Reaktionsgeschwindigkeit der Annäherung an den stationären Zustand indirekt proportional der Dosiergeschwindigkeit und direkt proportional der Teilchenzahl.

Bei einer Polymerisation bei unterschiedlicher Dosiergeschwindigkeit wurde berichtet, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit in einem einzelnen Polymer/Monomer-Teilchen der Monomerkonzentration proportional ist.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann die Dosiergeschwindigkeit nicht überschreiten, auch wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit größer ist als die Dosiergeschwindigkeit. Größere Polymerisationsgeschwindigkeiten bei höheren Dosiergeschwindigkeiten sind möglicherweise auf höhere Monomerkonzentrationen in den Latexteilchen zurückzuführen. Zusätzlich sind hohe Umsätze bei der niedrigen Dosiergeschwindigkeit zu beobachten, weil die Monomerkonzentration in den Latexteilchen niedrig ist. Erfolgt die Diffusion der Monomere in die Latexteilchen rasch, werden die gebildeten Monomertröpfchen ebenfalls rasch aufgelöst. In diesem Fall ist die Monomerkonzentration der gesamten Reaktionsmischung praktisch gleich der in den Latexteilchen.

Bei hoher Dosiergeschwindigkeit werden sich Monomertropfen bilden, da die Sättigungskonzentration in den Latexteilchen überschritten wird. In diesem Fall ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und die Reaktion nicht mehr von der Dosiergeschwindigkeit der Monomere abhängig (wie Batch-Betrieb).

Dieses Dosierverhalten wurde in mehreren Systemen, wie Styrol-Butylacrylat [85] und Butylacrylat-Acrylnitril und Acrylnitril-Styrol [43], festgestellt.

Eine Dosierstrategie für die Semi-Batch Emulsionspolymerisation von Styrol und n-Butylmethacrylat zur Vermeidung, des bei schnellen Dosiergeschwindigkeiten aufgetretenen Geleffektes, haben Sun [99] und Mackenberg [100] anhand der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit optimiert. Dabei wird die Dosierung des Comonomerengemisches durch eine Regelung an den Umsatz gekoppelt. In der Praxis wird mit einer geringeren Dosiergeschwindigkeit begonnen, die mit zunehmender Reaktionszeit erhöht wird.

Wessling [86] konnte bei Systemen, die den Smith-Ewart-Mechanismus nachkommen, demonstrieren, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit den “steady-state“ naheliegt, welche von der Monomerdosiergeschwindigkeit abhängt. Danach kann die Reaktionsgeschwindigkeit R (mol.s^{-1}) und die Monomerdosiergeschwindigkeit F (mol.s^{-1}), wie folgt, beschrieben werden:

$$\frac{1}{R} = G + \frac{1}{F} \quad (2.51)$$

G ist eine Konstante, die von der Anzahl der Polymerpartikel, den Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten, der mittleren Radikalanzahl pro Partikel, den Reaktivitätskoeffizienten der Monomere und dem Verteilungskoeffizienten des Monomers unter den Polymerteilchen und der kontinuierlichen Phase abhängig ist. Bei der Copolymerisation von S/n-BA konnte eine konstante lineare Beziehung für das Verhältnis R und F [87] ermittelt werden.

Gerrens [90] konnte beim Auftragen der Monomerkonzentration in den Teilchen als Funktion der Zeit demonstrieren, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit R im “Starved-State“ mit der Monomerdosiergeschwindigkeit F in Beziehung zu $R/F=s$ steht. Damit bleibt die Konzen-

tration in diesem Zustand unter der Sättigungskonzentration $[M]^{\text{sät}}$ und sinkt mit zunehmender Zeit leicht ab.

2.11 Polymerisation von Styrol/n-Butylacrylat und Acrylnitril

Das System St/n-BA Emulsionspolymerisation hat aufgrund der wichtigen Anwendungen Aufmerksamkeit gefunden. Durch Änderung der Copolymerzusammensetzung und der Polymerisationsbedingungen erhält man eine große Anzahl von Polymer-Materialien. Diese Vielzahl der resultierenden Polymereigenschaften ist auf die große Differenz der Glastemperaturen von Styrol und n-Butylacrylat zurückzuführen [42].

Dabei kann zwischen Massen-, Suspensions-, Lösungs- und Emulsionspolymerisation unterschieden werden.

Da bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter von der Massenpolymerisation herausgefunden wurde, dass sich der Copolymerisationsparameter für n-Butylacrylat mit der Temperatur verändert, während der Parameter für Styrol nahezu konstant bleibt, heißt das, dass bei höheren Temperaturen mehr von n-Butylacrylat in das Copolymer eingebaut wird [106,107].

Die Eigenschaften von Copolymeren hängen stark von der Uneinheitlichkeit der einzelnen Moleküle ab. Daher wurde die Abhängigkeit der chemischen Heterogenität der Copolymere von der Zusammensetzung des Monomergemisches, dem Umsatz und weiteren Reaktionsbedingungen in einer Benzin-Lösung untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Verteilung der Copolymergemische bei Umsätzen bis zu 0,5 (Massenbruch) relativ eng ist und erst bei höheren Umsätzen breiter wird [108].

Bei der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften des Copolymers in Abhängigkeit von der Comonomerzusammensetzung und dem Reaktionsweg bei der Emulsionspolymerisation wurde herausgefunden, dass die viscoelastischen Eigenschaften des Copolymers linear von der Zusammensetzung abhängig sind, und dass der Anteil an n-Butylacrylat als auch die Initiatorkonzentration für die Viskositäts- und die Elastizitätseigenschaften verantwortlich sind, was die elastischen Eigenschaften des Produktes entsprechend beeinflusst [49].

Zusätzlich wurde bei anderen Untersuchungen festgestellt, dass die Elastizität des Copolymers mit einem grösseren Anteil an n-Butylacrylat und einer grösseren Menge an Initiator abnimmt [109].

Zusätzlich wurde das System Styrol/n-Butylacrylat sowie Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril mit der Semi-Batch-Emulsionspolymerisation untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der Copolymereigenschaften von der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet.

Bei einer Untersuchung der Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung von der Dosiergeschwindigkeit der Monomere wurde festgestellt, dass die Abweichung der Copolymerzusammensetzung von dem Verhältnis der zudosierten Monomere proportional zu der Dosiergeschwindigkeit ist. Je näher die Dosierzusammensetzung am azeotropen Gemisch ist, desto geringer ist die Empfindlichkeit des Systems in bezug auf die Dosiergeschwindigkeit. Dieser Fall kann auch erreicht werden, indem eine sehr kleine Dosiergeschwindigkeit eingesetzt wird. Dabei muß jedoch in Betracht gezogen werden, dass bei der Bestimmung der Copolymerisationsparameter die Werte durch Diffusion beeinflusst werden können [85]. Ebenfalls wurde herausgefunden, dass die mittlere Molmasse mit steigender Dosiergeschwindigkeit sinkt, was dadurch zu erklären ist, dass das zudosierte Monomer sich schon abreagiert, bevor es in die vorhandenen Latexteilchen diffundieren konnte [104].

Ähnlich nimmt die Polydispersität mit der Zunahme der Polymerisationszeit zu. Diese macht deutlich, dass manche Moleküle mit unterschiedlichen Molmassen in der späteren Stufe der Polymerisation erzeugt werden. Auch eine Zunahme des n-BA Anteils in den St/n-BA Systemen kann eine Abnahme der Molmasse verursachen, da die Monomere mit niedrigem St/n-BA-Verhältnis leicht propagiert sind [46, 40].

Weitere Untersuchungen haben diese Beobachtungen bestätigt, da die Erhöhung der Polydispersität durch die Zunahme des n-BA-Anteils erreicht werden kann, da ein wichtiger Gel-Effekt in den n-BA reichen Systemen existiert. Weitere Beobachtungen zeigen, dass die Erhöhung der Emulgatorkonzentration eine Abnahme der Polydispersität verursacht, da die Partikelgröße durch die Zunahme der Emulgatorenkonzentration verkleinert wird.

Zusätzlich kann die Initiatorkonzentration und die Reaktionstemperatur die Propagierung der Polymerkette beeinflussen, wobei die niedrige Initiatorkonzentration und niedrige Reaktionstemperatur die Propagierung der Polymerkette veranlassen[47].

Bei der Homopolymerisation von n-Butylacrylat wurde festgestellt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Teilchenanzahl mit der Temperatur zunehmen [7].

Die Homopolymerisation von Styrol ist durch relativ hohe Aktivierungsenergie charakterisiert, die durch ein kleines Hindernis der eintretenden Radikale verursacht ist [62].

Nach der Smith Ewart Theorie führt solche Verkleinerung der Partikelgröße dazu, dass die Abbruchgeschwindigkeit viel schneller als die Wachstumsgeschwindigkeit ist.

In der Semi-Batch Emulsionspolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat wurde bestätigt, dass Styrol- Monomere in der ersten Stufe der Polymerisation angereichert werden und dann gradual in der letzten Stufe abnehmen, weil die Glasktemperatur mit der Umsatzzunahme sinkt.

Die Partikelgrößenverteilung ist vom Polymerisationssystem abhängig, da im emulgatorfreien System die Nuklearisierungszeit relativ kurz zur Reaktionszeit ist, was zu einer Uniform Partikelgrößenverteilung führt. Bei emulgatorhaltigen Systemen ist die Nuklearisierungszeit lang, was zur bimodalen Partikelgrößenverteilung führen kann [45].

Bei weiteren Untersuchungen über den Einfluß der Emulgatorkonzentration wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Emulgatorkonzentration bei bestimmter Monomierzusammensetzung die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen kann, da durch die Zunahme der Emulgatorkonzentration mehr Teilchen gebildet werden können. Dieses Verhalten kann auf die niedrigere Reaktivität der Styrol-Monomere zurückgeführt werden [50].

Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der n-BA Monomere ist die Teilchenbildung durch einen homogenen Nukleations-Mechanismus charakterisiert, wenn die Emulgatorkonzentration seine kritische Mizellen-Konzentration nicht überschreitet [43].

Nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Emulsionspolymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril und insbesondere mit der Semi-Batch-Polymerisation dieses Systems, die in dieser Arbeit unter anderem untersucht wurde.

Bei der Betrachtung der Copolymerisation von Acrylnitril mit den anderen Monomeren wurde gefunden, dass Acrylnitril bei den beiden Copolymerisationen von Acrylnitril und n-Butylacrylat, sowie von Acrylnitril und Styrol, eine kleine Polymerisationsaktivität aufweist, aber im Semi-Batch-Prozeß wurde bei hoher Dosiergeschwindigkeit ein hoher Umsatz dieses Monomeres während der Dosierung beobachtet [50].

Diese relativ höhere Wasserlöslichkeit des Acrylnitrils im Vergleich zu Styrol-Monomeren in der im AN/St System verursacht eine Abweichung des Acrylnitril zu Styrol Verhältnis in den Monomertropfen vom Ausgangscomonomerzusammensetzung. Das heißt, in 100 g Wasser bei 60,3 °C löst sich ca. 0,96 g Styrol und 11,0 g Acrylnitril. Dabei spielt die Emulgatorkonzentration eine wichtige Rolle bezüglich der Monomerverteilung im System AN/St, weil der Emulgator eine Zunahme der Wasserlöslichkeit der Acrylnitril-Monomere verursacht. Dementsprechend werden die ersten Monomertropfen als Konsequenz bei der hohen Emulgatorkonzentration verschwinden. Mit der Erhöhung des Monomer/Wasser-Verhältnisses kann ein höherer Umsatz erzielt werden, was sich auf die mittlere Teilchengröße auswirken kann [51].

In anderen Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Desorption der Radikale von der Wasserlöslichkeit der Monomere abhängt. So kann die Desorption der Radikale geringer als bei wenig wasserlöslichen Monomeren sein. Auch können die Radikale an der Oberfläche der Latex-Teilchen anlagern [48].

Zusätzlich ist die Copolymerisationszusammensetzung vom Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril im Semi-Batch-Betrieb sehr von der Dosiergeschwindigkeit abhängig, was in den Systemen Acrylnitril/Styrol und Acrylnitril/n-Butylacrylat nicht der Fall ist [85,43].

3 On-Line Reaktionsverfolgung

3.1 Reaktionskalorimetrie

Die Einsatzgebiete der Kalorimetrie sind die Ermittlung von kinetischen Konstanten wie z. B. die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Bestimmung von kalorischen Kenngrößen wie z. B. die spezifischen Wärmekapazitäten von Stoffen, die Enthalpieänderungen beim Mischen oder Zersetzung von Stoffen, bei Adsorptionsvorgängen und bei chemischen Reaktionen und die momentanen Wärmeströme. Zusätzlich können die Sicherheitsgrenzen für die Prozeßführung wie bei einer Semi-Batch-Reaktionsführung festgelegt werden. Da ist die Vermeidung des thermischen Durchgehen bei den exothermischen Polymerisationen von großer Bedeutung [96]. Für sicherheitstechnische Betrachtungen exothermer chemischer Reaktionen sind hauptsächlich kalorische Daten wie die Reaktionsenthalpie ($-\Delta H_R$), die spezifische Wärme des Reaktionsgemisches c_p und der berechnete adiabatische Temperaturanstieg der Reaktion Δt_{ad} bedeutsam. Unter Berücksichtigung der kalorischen Daten kann eine sichere Prozeßführung optimiert werden.

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta H_R}{c_p} \quad (3.1)$$

Das Prinzip der kalorimetrischen Messung beruht auf der Temperaturverfolgung während der Reaktion. Aus den aufgenommenen Temperaturen kann der Wärmestrom der exothermen Reaktion (der freiwerdenden Wärme) und der Wärmemenge ermittelt werden. Diese Ermittlung erlaubt die Bestimmung der thermodynamischen Größen, da eine Proportionalität zwischen dem Wärmestrom und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \sum r_i (-\Delta H_R) \quad (3.2)$$

r_i ist die Reaktionsgeschwindigkeit und V_R das Reaktionsvolumen.

Zusätzlich ermöglicht die Kalorimetrie durch Kopplung mit anderen Messverfahren eine quantitative Beschreibung des Prozesses. Über die Anwendung der verschiedenen Kalorimeter ist bei Moritz zu lesen [97].

Die Grundlage für die Bilanzierung eines chemischen Reaktors ist:

$$\dot{Q}_{chem} + P_R = \dot{Q}_{akku} + \dot{Q}_{kond} + \dot{Q}_{konv} + \dot{Q}_{Siedekühl} + \dot{Q}_{Strahlung} + \dot{Q}_{Verlust} \quad (3.3)$$

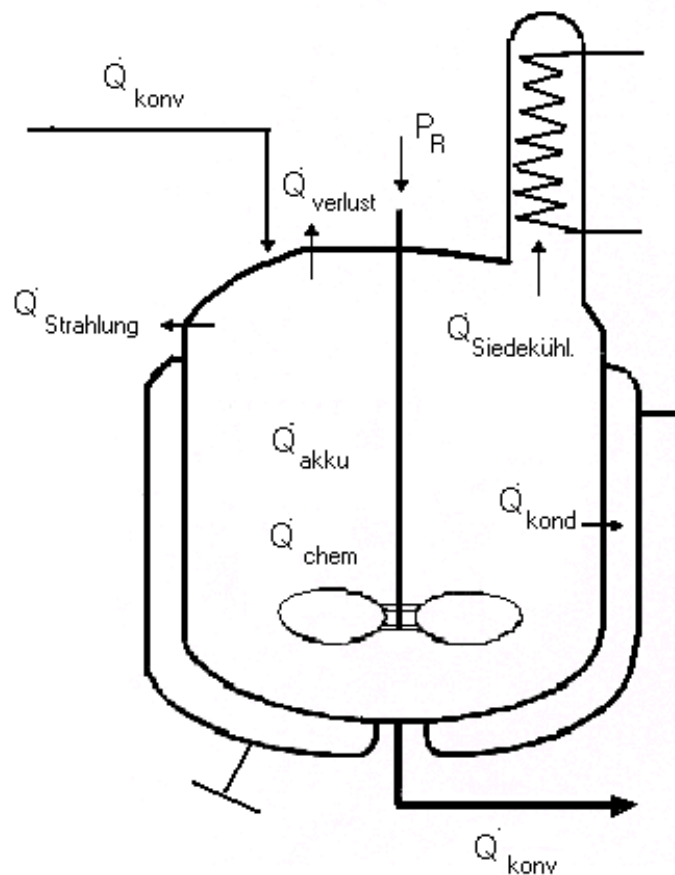


Abbildung 3.1

Wärmebilanz eines chemischen Reaktor

Emulsionspolymerisation

Änderung infolge chemischer Reaktion:

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \sum r_i (-\Delta H_{R,i})$$

Dissipierte Rührleistung:

$$P_R = Ne N^3 d_R^5 \rho$$

Änderung infolge Akkumulation:

$$\dot{Q}_{akku} = (C_{App} + m_R \bar{c}_p) \frac{dl}{dt}$$

Änderung infolge Konvektion:

$$\dot{Q}_{konv} = m \cdot \bar{c}_p (T_R - T_o)$$

Änderung infolge Wärmeübergang:

$$\dot{Q}_{kond} = k_w A (T_R - \bar{T}_M)$$

Änderung infolge Siedekühlung:

$$\dot{Q}_{Siedekühl} = n_s (-\Delta H_v)$$

Änderung infolge Strahlung:

$$\dot{Q}_{Strahlung} \propto T_R^4 A \quad (T_R > 300^\circ C)$$

Verlust zur Umgebung:

$$\dot{Q}_{Verlust}$$

Die Betriebsart eines Kalorimeters kann durch die Art der Wärmeabführung klassifiziert werden. Dabei kann zwischen aktiven und passiven Wärmeflußkalorimetern unterschieden werden. Bei passiven Kalorimetern wird die zeitlich auftretende Temperaturdifferenz gemessen.

Bei einem isothermen Reaktionskalorimeter wird die Reaktortemperatur durch die Änderung der Manteltemperatur konstant gehalten. Deshalb wird unter dem aktiven Kalorimeter klassifiziert.

Für einen chemischen Reaktor mit quasi-isothermer Betriebsweise kann die Wärmebilanzgleichung bei der Berücksichtigung des konduktiven Terms, sowie der Siedekühlung wie folgt beschrieben werden.

$$\dot{Q}_{chem} = (k_w \cdot A) (T_R - \bar{T}_M) + \dot{Q}_{Siedekühl.} - P_R \quad (3.4)$$

Im Idealfall erfolgt der Wärmeaustausch an die Umgebung, z.B. durch Absenken der Manteltemperatur unendlich schnell. Die Erfüllung der Voraussetzung, eine konstante Reaktortemperatur bei der isothermen Reaktionsführung zu halten, macht es nachteilhaft, weil diese Voraussetzung einen großen apparativen Aufwand der aktiven Thermostatisierung erfordert und praktisch sehr schwer und nicht ohne geringe Abweichungen von der gewünschten Temperatur zu erfüllen ist. Deshalb müssen die Speichertermen bei der Bilanzierung dieser Tatsache berücksichtigt werden.

$$C_R \cdot \dot{T}_R = \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{Siedekühl.} - (k_w \cdot A) (T_R - \bar{T}_M) + P_R \quad (3.5)$$

Entsprechend kann der chemische Wärmestrom wie folgt berechnet werden.

$$\dot{Q}_{chem} = C_R \cdot \dot{T}_R + n_s(-\Delta H_v) + (k_w \cdot A)_R (T_R - \bar{T}_M) - P_R \quad (3.6)$$

Die Wärmebilanzauswertung ist anwendbar, wenn die Wärmedurchgangstermänderung während der Messung fast linear verläuft, da der chemische Wärmestrom vom Wärmedurchgangsterm abhängt.

4 Experimentelle Messmethoden

4.1 Gaschromatographische Analyse zur Monomerbestimmung (GC)

4.1.1 Einleitung

Die gaschromatographische Messmethode ermöglicht die Verfolgung der Polymerisationsreaktion Off-line. Sie liefert eine sichere Angabe über den Umsatz und die Zusammensetzung der Reaktionsmasse. Für die Beschreibung der Copolymerisationskinetik müssen die separaten Umsätze der einzelnen Monomere bekannt sein.

Die Kapillarsäulen haben aufgrund ihrer hohen Trennleistung und kurzen Analysezeiten den Vorrang unter anderen gaschromatographischen Systemen.

Mit Hilfe der Emulsionspolymerisation wird durch die Polymerproben das Restmonomer anhand des zugegebenen internen Standards quantitativ bestimmt. Die quantitative Monomeranalyse im Polymerlatex braucht jedoch eine gewisse äußerst aufwendige Kalibrierung, da die Gleichgewichtseinstellung von Flüssig- zu Gasphase durch das Polymer stark beeinflusst wird.

Die vorbereiteten und mit THF gelösten Polymerproben werden direkt über einen Autosampler injiziert. Um die Kapillarsäule vom Polymer zu bewahren, wird der Injektorblock mit silanisierter Glaswolle speziell versehen. Dabei wird die Probe bzw. das Monomer auf der Glaswolle sehr schnell verdampft und das Polymer ausgeschieden. Die Injektortemperatur von 250°C verhindert die Zerstörung des Polymeren im Injektorblock.

Das Aufsplitten des Peaks bedeutet, dass die Verdampfung der Probe durch die Rückstände an der Injektorfüllung beeinflusst ist. Daher muß die Injektorfüllung ausgetauscht werden.

4.1.2 Quantitative Bestimmung der Restmonomergehalte

Das Verfahren des inneren Standard wird für unsere Arbeit angewandt. Dabei wird eine bekannte Menge an innerem Standard m_{Stand} zugesetzt, der gaschromatographisch exakt nachweisbar ist. Die Unabhängigkeit von der injizierten Probenmenge und ihrem Verdünnungsgrad macht das Verfahren des inneren Standards jenseits der direkten Auswertung der Peakflächen empfehlenswert.

Aus dem Verhältnis der Monomerpeakflächen $area_i$ zu Standardpeakflächen $area_{\text{Stand}}$, der Probenmasse m_{Probe} und die bestimmten Kalibrierfunktionskonstanten a_i und b_i kann die Monomermasse in der Probe $m_{i, \text{Probe}}$, ihrem Monomermassenanteil $w_{i, \text{Probe}}$ zu berechnet werden.

$$m_{i, \text{Probe}} = \left(a_i \frac{area_i}{area_{\text{stand}}} + b_i \right) m_{\text{stand}} \quad (4.1)$$

Wobei $i = 1, 2, 3, \dots, k$;

$$w_{i, \text{Probe}} = m_{sp,i} = \left(a_i \frac{area_i}{area_{\text{stand}}} + b_i \right) \frac{m_{\text{stand}}}{m_{\text{probe}}} \quad (4.2)$$

Der Massenanteil w_i , der molare Monomeranteil f_i im Monomergemisch und die Monomerkonzentration $[M_i]$ in der gesamten Emulsion können ermittelt werden.

$$w_i = \frac{a_i \frac{area_i}{area_{\text{stand}}} + b_i}{kb_i + \frac{a_i}{area_{\text{stand}}}} \sum_{i=1}^k area_i \quad (4.3)$$

$$f_i = \frac{\left(a_i \frac{area_i}{area_{\text{stand}}} + b_i \right) MW_i^{-1}}{\sum_{i=1}^k \left(b_i + a_i \frac{area_i}{area_{\text{stand}}} \right) MW_i^{-1}} \quad (4.4)$$

$$[M_i] = \frac{m_{i,Probe} d_{Probe}}{MW_i^{-1} m_{Probe}} \quad (4.5)$$

MW_i ist die Molmasse des Monomerteiles i , und d die Dichte der Latexprobe.

Der Umsatz lässt sich über eine Massenbilanz aus den Massenanteilen w_i der Monomere zum Analysenzeitpunkt und zu Beginn der Reaktion feststellen.

$$X = \frac{w_{A,0} - w_A + w_{B,0} - w_B}{w_{A,0} + w_{B,0}} \quad (4.6)$$

Der einzelne Monomerumsatz ergibt sich weiter aus der totalen Monomerenmenge $m_{total-M}$, der momentanen totalen dosierten Monomerenmenge $m_{m,total-dos}$, der momentanen totalen Emulsionsmasse im Reaktor $m_{m,E}$, der beigefügten inneren Standardmasse m_{Stand} und der Probemasse m_{Probe} .

$$X_i = m_{tot-M}^{-1} \left[m_{m,tot-Dos} - \frac{m_{m,E} m_{stand}}{w_{i,0} m_{Probe}} \left(a_i \frac{area_i}{area_{stand}} + b_i \right) \right] \quad (4.7)$$

Der Umsatz X bezüglich des einzelnen Monomerenumsatzes X_i lässt sich berechnen.

$$X = m_{tot-M}^{-1} \left[m_{m,tot-Dos} - \frac{m_{m,E} m_{stand}}{m_{Probe}} \left(k b_i + \frac{a_i}{area_{stand}} \sum_{i=1}^k area_i \right) \right] \quad (4.8)$$

4.2 Bestimmung der Teilchengröße

Die Teilchengrößen der Emulsionspolymerisation befinden sich in einem Bereich von 40-1000 nm. Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung wird mit der Scheibenzentrifuge "BI-DCP Partice Sizer der Firma Brookhaven Instruments" erfolgen [93]. Das Hauptstück in diesem Instrument ist eine schnell rotierende Hohlscheibe aus Acrylglas, die bis zu 15000 U/min Umdrehungen Leistung bringen kann.

Ein Gemisch aus Wasser und Methanol als Spinflüssigkeit wird mit einer Spritze getrennt mit dem zu bestimmenden Latex in die rotierende Scheibe injiziert. Der Latex verteilt sich augenblicklich gleichmäßig als dünner Film auf der Oberfläche des Dichtegradienten und durch Sedimentation werden die Teilchen in Ringform voneinander getrennt. Sobald die Teilchen einen definierten Abstand vom Rand der Hohlscheibe erreichen, werden sie von einem Lichtstrahl photometrisch detektiert und zeitlich registriert. Mit Hilfe der Reibungs-, der Zentrifugal und der Auftriebskraft läßt sich die Verteilung der Teilchengröße berechnen. Bei der Scheibenzentrifuge liegt die untere Messgrenze für die Teilchengröße bei ca. 80-100 nm, da aufgrund der Brownschen Molekularbewegung die Sedimentationszeiten der kleinen Teilchen beeinflusst werden. Der Messbereich liegt zwischen 80-1000 nm für den Teilchendurchmesser.

Aus der Intensitätsverteilung kann mittelbar einer Größe die Größenverteilung bestimmt werden. Die Messdauer kann wenige Minuten bei Teilchen von ca. 150 nm sein und mehrere Stunden bei sehr kleinen Teilchen von ca. 50 nm betragen.

4.3 Die Gelpermeationschromatographie (GPC) zur Bestimmung der Molmassenverteilung

Die GPC wird zur Bestimmung der mittleren Molmasse und deren Verteilung der lösbaren Anteile des Polymeres eingesetzt. Das Prinzip der Messung beruht darauf, dass die Polymermoleküle nach ihrem hydrosolvodynamischen Volumen getrennt werden. Dabei werden Polymerlösungen bei hohem Druck durch Säulen gedrückt, die mit mikroporösen Füllmaterialien bepackt sind, und Porengrößen in der Größenordnung der Durchmesser der zu

untersuchenden Makromoleküle besitzen. Die Trennung erfolgt nach der Größe der Moleküle in den Säulen, wobei die kleineren Moleküle in das Packungsmaterial der Säulen eindiffundieren können, während die großen Moleküle nicht in die Poren eindringen und zuerst vor den kleineren Makromolekülen eluieren. Mit Hilfe eines Vielwinkel-Streulichtspektrometers (Multi Angle Laser Light Scattering MALLS) wird hinter den GPC-Säulen die Molmasse absolut bestimmt. Die relative Molmasse wird mit Hilfe eines Refraktometers bestimmt. Das Vielwinkel-Streulichtspektrometer Dawn DSP-F der Firma Wyatt Inc. ist bei der Laserwellenlänge von 632 nm aktiv und enthält 18 Detektoren, die im Winkelbereich von 26,6° bis 144,5° im Messkopf fest sind.

Zusätzlich werden die Signale mit Hilfe der Auswertsoftware Astra analysiert.

4.4 Die Polymerisationsanlage

Die Polymerisationsanlage besteht aus einem zylindrischen Doppelmantel-Glasgefäß von 1 L Volumen mit einem passenden Deckel, der mit einem Rührer, einer Schutzgaseinrichtung, einem Kondensator, einem Anschluss für die Reaktanzen-Dosierung sowie einem Temperaturfühler versehen ist.

Der Reaktormantel ist an einem Umwälzthermostaten, der als Regler der Reaktorinnentemperatur benutzt wird, angeschlossen. Für den Semi-Batch-Prozess sind noch zwei Dosiereinheiten, die aus zwei digitalen Waagen, zwei Magnet-Membrandosierpumpen und einem Magnet-Rührwerk im Gebrauch, die die Stabilität bzw. die Gleichverteilung der Komponenten in der Monomerzulauf unterstützen.

Bei den benutzten Temperaturfühlern handelt es sich um Widerstandstemperaturfühler vom Typ Pt-100, die die On-line Verfolgung der Polymerisationsreaktion durch die Temperaturmessung im Reaktionssystem ermöglichen. Die Messsignale von den Temperaturfühlern werden an einen Messrechner weitergeleitet. Die Steuerung der Dosiereinheiten und die Aufnahme der Messsignale der Temperaturfühler wird von einem Rechenprogramm, welches mit der erstellten Messwerterfassungssoftware Testpoint unter Windows geschrieben wird, unterstützt.

Nach Beendigung der Messung können dem Dateiverzeichnis, die aufgenommenen Temperaturen und gleichzeitig bei Dosierungen über die Waage, die dosierenden Massen entnommen werden.

Das Programm Mathematika, welches unter Windows erstellt wurde, ermöglicht eine offline-Auswertung der gemessenen Temperaturen im Mantel- und im Reaktionsgefäß aufgrund der instationären Wärmebilanzgleichung. Es können der Wärmestrom $\dot{Q}$ und die Wärmemenge Q berechnet werden.

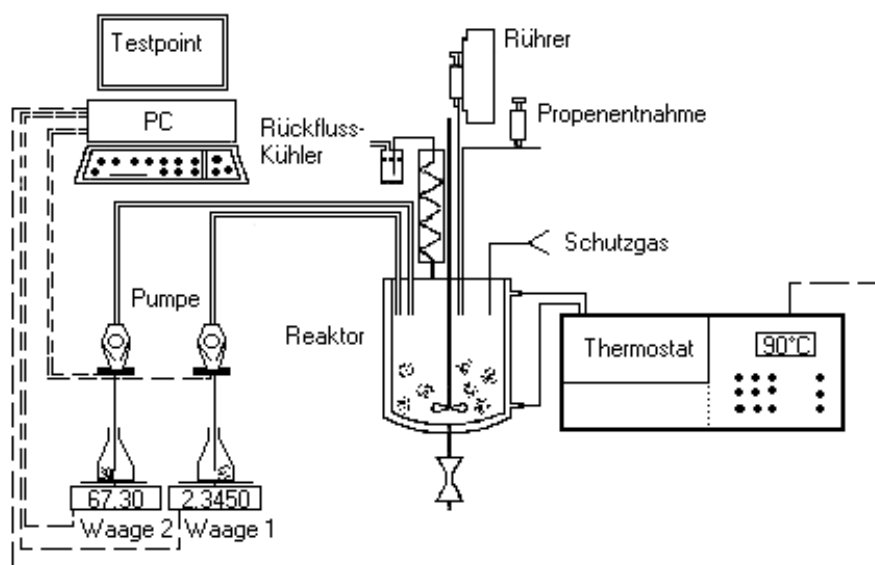


Abbildung 4.1 Schema der Reaktionsapparatur, der Dosiertechnik und der benutzten Online Analytik

4.5 Verwendete Materialien

Die zur Synthese benötigten Materialien sind folgende: Styrol, Butylacrylat, Acrylnitril, Wasser, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumhydroxid und Kaliumperoxodisulfat ferner Polystyrol als Vorprodukt. Zusätzlich zur Aufarbeitung, bzw. Analyse, werden Toluol und Tetrahydrofuran verwendet.

Das Vorprodukt ist ein Produkt der Firma BASF AG mit Teilchendurchmessern von weniger als 100 nm. In diesem Teilchengrößenbereich ist die Bestimmung der Teilchengröße und ihrer Verteilung mit dem vorhandenen analytischen Apparat problematisch.

Der Emulgator Natriumdodecylbenzolsulfonat hat einen Aktivgehalt von ca. 90% versehen. Die restlichen Anteile bestehen aus anorganischen Salzen, wie z. B. Natriumsulfat. Als Rohstoffe für die Tensidherstellung werden Naturstoffe wie Kokosöl verwendet, die eine natürliche C-Kettenverteilung zeigen. Die Verteilung bleibt auch im Produkt enthalten, so dass das Produkt Kettenlängen zwischen 10 und 14 C-Atomen zeigt. Zusätzlich ist das Produkt ein Gemisch von Stellungsisomeren durch ortho-, para- und meta-Substituenten am Benzolring. Daher ist das Produkt nicht kristallin zu erhalten. Ein Umkristallisationsversuch führt zu einer sehr starken Masse, die zudem nur schwer zu trocknen ist.

Die CMC des Emulgators SDBS, welche die Mizellenbildung im Lösungssystem charakterisiert, ist bei Raumtemperatur 1,2 mol/l [94] und 2.1 [95]. Die Bestimmung der CMC wird durch den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung σ (m N/m) und der Konzentration einer Tensidlösung gekennzeichnet. Beim Erreichen der CMC sinkt die Oberflächenspannung während der Zunahme der Emulgatorkonzentration in der Lösung, wo die Mizellen gebildet werden.

4.6 Versuchsdurchführung

Nach Auswahl der Versuchsstrategie und Rezeptur erfolgt die Einwaage der Chemikalien. Im Semi- Batch-Betrieb wird ein Teil des Wassers, des Natriumhydroxides, der Monomere mit Emulgator und der gesamten Saat-Menge als Vorlage ins Reaktionsgefäß eingegeben und

unter dem Schutzgas (Stickstoff) ca. eine Stunde entgast. Die Polymerisationen wurden zumeist unter “quasi-isothermen“ Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Der Thermostat und der Rührer (mit niedriger Rührzahl zur Vermeidung der Saatzerschlagung) werden eingeschaltet. Kurz vor dem Erreichen der vorherbestimmten Reaktionstemperatur wird die Reaktion mit der Injektion der Teilmenge des mit Wasser gelösten Initiators gestartet und die Rührerdrehzahl gleichzeitig umgestellt. Die Einstellung der Rührerdrehzahl wird so ausgewählt, dass am Ende der Zugabe alle Bauelemente der Emulsionspolymerisation keine Phasentrennung sich bilden kann.

Kurz vor dem Erreichen der Reaktionstemperatur wird mit der Dosierung der Reaktanten begonnen. Die Reaktion wird unter das Schutzgas gefahren. Zyklisch werden Proben vom Reaktionsgefäß zur GC-Analyse entnommen. Die Proben werden sofort zur GC-Messung aufbereitet.

Nach dem Dosierende der Zuläufe wird eine Stunde unter der gleichen Reaktionstemperatur nachpolymerisiert. Nach der Abkühlung der Reaktionsmasse wird die Endprobe zur weiteren Charakterisierung entnommen. Die aufgenommenen Messwerte werden ausgewertet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Die kinetische Untersuchung der Emulsionssopolymerisation Styrol/n-BA/AN

5.1.1 Variation der Dosierzeit

Bei der Durchführung der Semi-Batch-Polymerisationen mit konstanten Dosierprofilen konnte der Einfluß der Dosiergeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf und auf die resultierenden Polymereigenschaften durch zahlreiche Versuche mit einer Dosierdauer von 3h, 2h, und 1h und mit unterschiedlichen Monomerzulaufsverfahren beobachtet werden.

In der Abbildung 5.1 sind die berechneten Wärmeströme bei den Copolymerisationen von S/n-BA 50/50 mit einer Präemulsionsaddition der Monomere zu sehen.

Die Verkürzung der Dosierzeit von 3 h auf 2.5 h auf 2 h ist durch das Auftreten einer Inhibierungsphase charakterisiert, die zu einer Akkumulation der Monomere führt. Diese ist als eine heftige Abreaktion am Ende der Dosierung zu beobachten, während bei einer Dosierzeit von 3 h das zudosierte Comonomer sich sofort abreagiert. Die Dauer der Inhibierungsphase ist von der Dosiergeschwindigkeit der Monomere abhängig. Deshalb dauert diese Phase bei der Dosierzeit von 2 h länger als bei der Dosierzeit von 2.5 h.

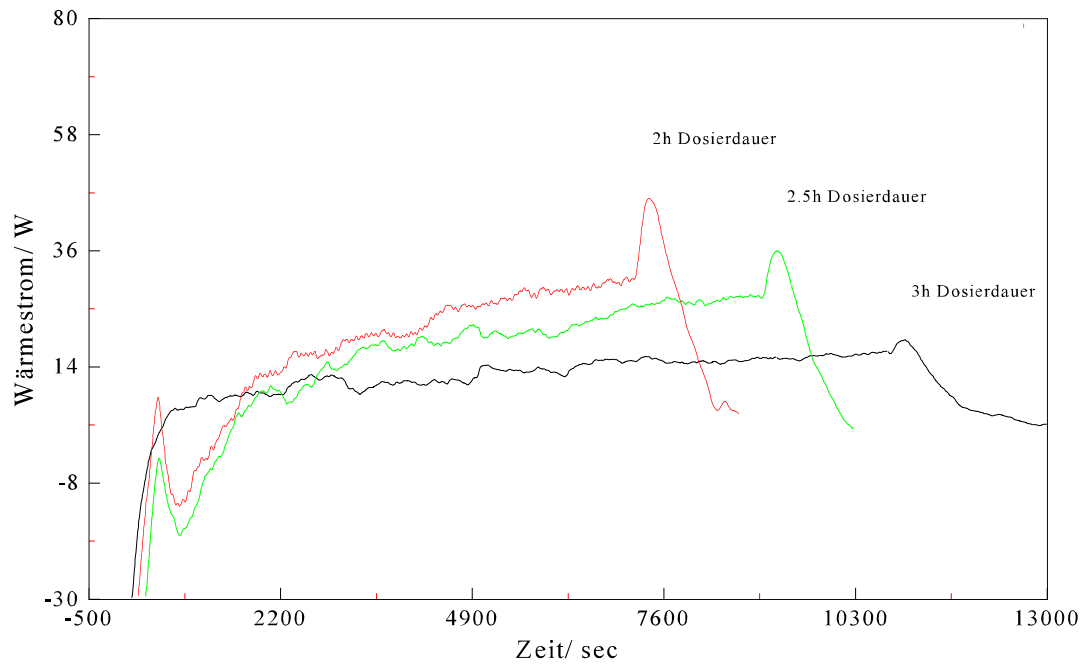


Abbildung 5.1 Wärmestromverläufe bei der Variation der Dosierzeit bei der Emulsions-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) im Semi-Batch-Betrieb.

In der Abbildung 5.2 sind die berechneten Wärmestromkurven bei den Copolymerisationen von S/n-BA 50/50 mit einer einfachen Monomeraddition zu betrachten.

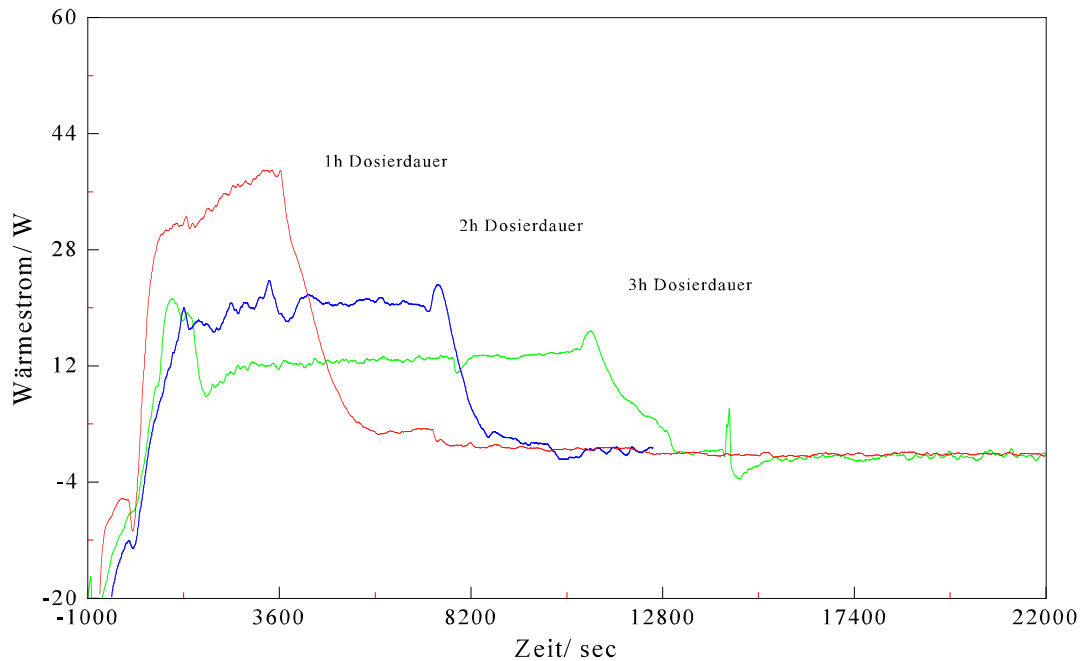


Abbildung 5.2 Wärmestromverläufe bei der Variation der Dosierzeit bei der Emulsions-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) im Semi-Batch-Betrieb.

Bei der Verkürzung der Dosierzeit von 3 h auf 2 h und bis sogar auf 1 h sind keine Besonderheiten in den Wärmestromverläufen zu beobachten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten folgen sogar bei schnelleren Dosierungen von 2 h und 1 h nahezu den Dosiergeschwindigkeiten. Trotz der höheren Dosiergeschwindigkeiten werden schnell konstante Wärmeströme erreicht.

Der Prozeß ist dann bei den schnelleren Dosiergeschwindigkeiten von 2 h und 1 h dosierkontrolliert.

Durch die Messung der mittleren Teilchengröße wurde eine sehr leichte Abnahme der mittleren Teilchengröße festgestellt, die möglicherweise im Bereich der Messfehler liegt. Diese leichte Abnahme der Teilchengröße ist durch die Bildung von neuen kleinen Teilchen zu erklären. Ebenfalls

ein deutlicher Einfluß auf die Modalität der Verteilung konnte nicht festgestellt werden, weil auch bei der Dosierdauer von 3 h eine bimodale Verteilung der Latex-Teilchen beobachtet wurde.

Zusätzlich wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen, aber mit einer Copolymerzusammensetzung S/n-BA 20/80, weitere Untersuchungen durchgeführt. Dies zeigt die Abbildung 5.3, deren Wärmestromkurven zu sehen sind.

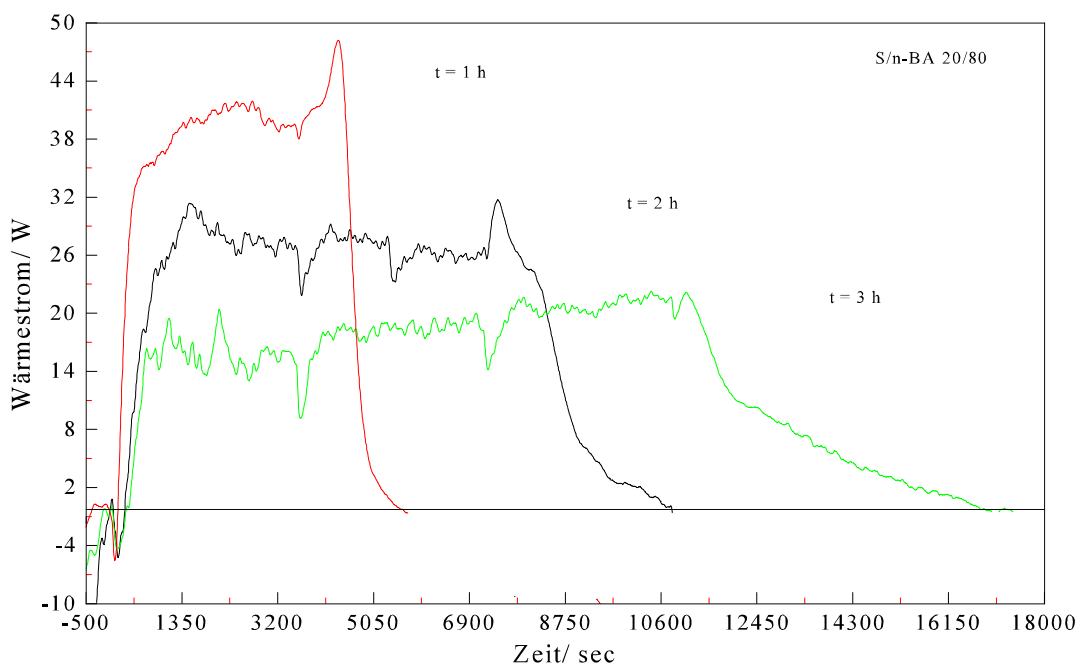


Abbildung 5.3 Wärmestromverläufe bei der Variation der Dosierzeit bei der Emulsionspolymerisation von Styrol/n-BA (20/80) im Semi-Batch-Betrieb.

Durch die Erhöhung des Anteiles an n-Butylacrylat ist die Verkürzung der Dosierzeit mit Einstellungsschwierigkeiten des Wärmestroms verbunden. Es ist besonders bei der Dosier-

dauer von einer Stunde zu sehen. Sobald ein dosierkontrollierter Bereich erreicht wird, tritt bei einem bestimmten Umsatz, bzw. bei fortgeschrittener Polymerisation, eine deutliche Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit auf, was vermutlich zu der steigenden Viskosität des Reaktionssystems bei dem hohen Umsatz in der Emulsionspolymerisation mit einem hohen n-Butylacryl-Anteil im Comonomerzusammensetzung zurückzuführen ist. Dadurch wird die Zusammensetzung der Comonomere in der Reaktionsmischung von der Ausgangszusammensetzung verschoben, wie die GC-Untersuchungen zeigen. Durch die steigende Viskosität des Reaktionssystems wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und Monomere akkumulieren. Durch die Ermittlung der mittleren Teilchengröße wurde festgestellt, dass die mittleren Teilchendurchmesser mit der Zunahme der Dosierdauer deutlich zunehmen, da bei der kürzeren Dosierdauer eine stärkere Monomerenakkumulation zu erwarten ist und dabei die Bildung von neuen Teilchen wahrscheinlicher wird.

Bei weiteren Untersuchungen des Einflusses der Dosierzeit wurde der Feststoffgehalt der Polymerisaten erhöht. Das zeigt die Abbildung 5.4 der Wärmeströme bei konstanten Dosierprofilen.

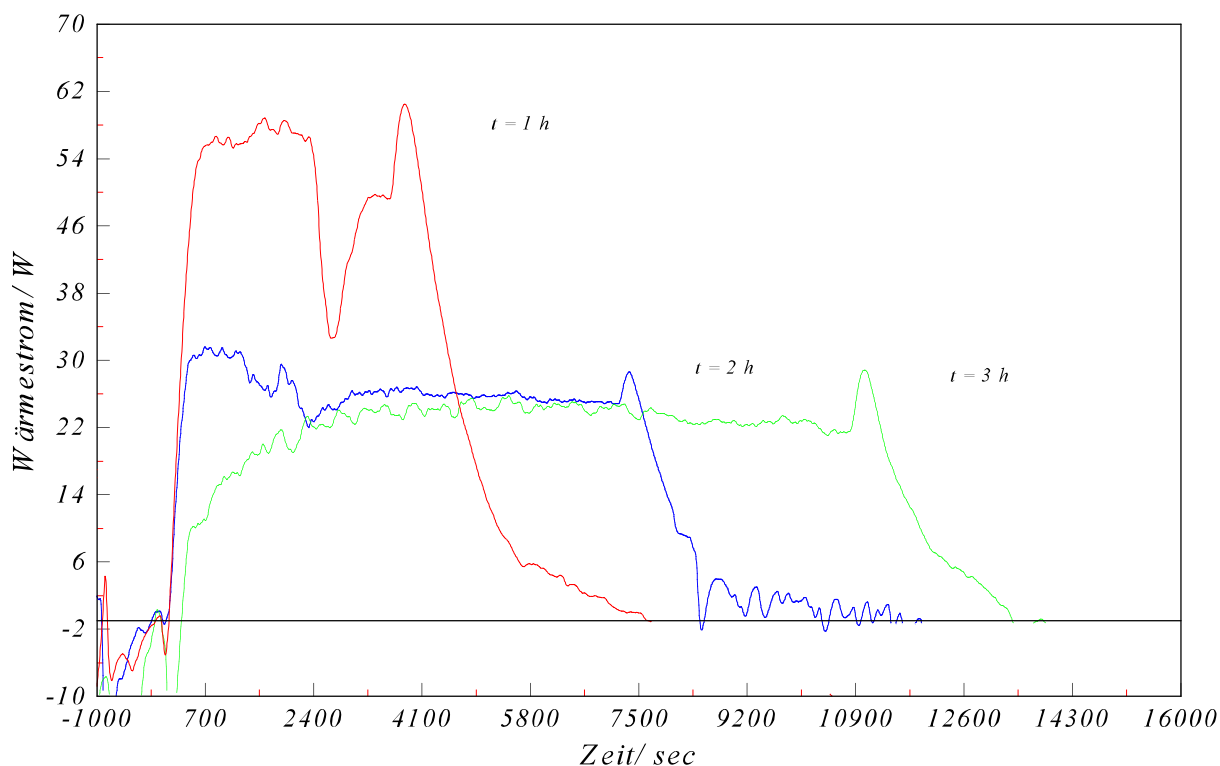


Abbildung 5.4 Wärmestromverläufe bei der Variation der dosierzeit bei der Emulsions-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) im Semi-Batch-betrieb.

Trotz einer konstanten Dosiergeschwindigkeit im Laufe der gesamten Polymerisation, tritt bei der Erhöhung des Feststoffgehaltes eine Inhibierungsphase während der Reaktion auf. Diese ist besonders bei der Dosierzeit von 1 h zu sehen. Da tritt diese Phase nach einem fortgeschrittenen Polymerisationsgrad auf. Hier wurde eine Abnahme der ermittelten Teilchengröße mit der Zunahme der Dosierdauer von 1 h, 2 h bis 3 h festgestellt, da durch die aufgetretene limitierte Koagulation der Latex-Teilchen die Polymerisation in geringerer Teilchenanzahl weitergeht. Da die limitierte Koagulation der Latex-Teilchen bei einer kürzeren Dosierdauer stärker auftritt, werden entsprechend die Teilchendurchmesser mit der Dosier-

dauer von einer Stunde größer als von zwei Stunden und die Teilchendurchmesser mit der Dosierung von drei Stunden dementsprechend kleiner als bei der zweistündigen Dosierdauer. Zusätzlich wurden erwartungsgemäß der Teilchendurchmesser mit dem erhöhten Feststoffgehalt aufgrund der Verringerung der Reaktionsorte durch die limitierte Koagulation grösser, weil die Polymerisation in geringerer Teilchenanzahl begrenzt ist.

Wurden zusätzlich mehrere Untersuchungen mit schnelleren Dosiergeschwindigkeiten durchgeführt. Die Abbildung 5.5 stellt die resultierenden Wärmeströme von einer Batch-Polymeri-

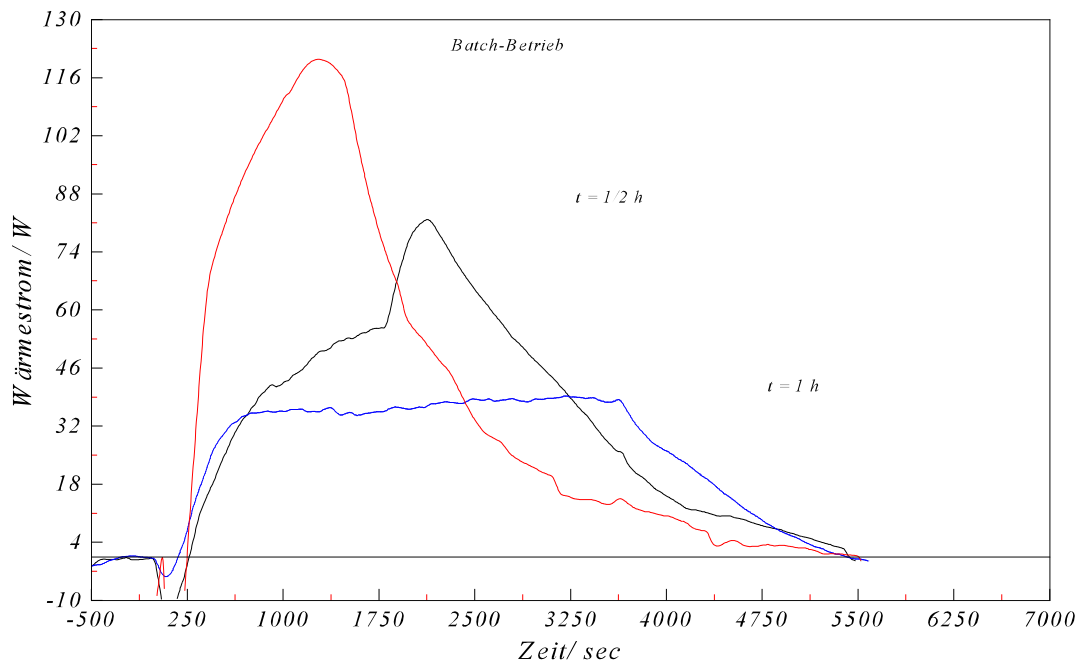


Abbildung 5.5 Wärmestromverläufe bei der Variation der Dosierzeit bei der Emulsions-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) im Batch und Semi-Batch-Betrieb.

sation und von einer Semi-Batch-Polymerisation bei einer Dosierzeit von 0.5 h und 1 h dar.

Die Batch- Versuche sind mit der gleichen Rezeptur wie für die Semi-Batch Emulsionspolymerisation mit einer Comonomerzusammensetzung von Styrol/n-Ba 50/50 durchgeführt worden. Zusätzlich wurden alle Untersuchungen bei 90°C und unter einem Schutzgas zur Vermeidung der termischen Polymerisation von Styrol durchgeführt.

Bei dem Batch-Versuch ist direkt nach der Eingabe der Monomere und der Initiatoren eine starke Wärmeentwicklung ohne Inhibierungsphasen zu sehen, was auf die geringfügige Wasserlöslichkeit des Styrols und des n-Butylacrylats zurückzuführen ist.

Bei der Durchführung der Semi-Batch-Versuche mit extrem kurzer Dosierzeit von 0.5 h wird eine heftige Abreaktion der akkumulierten Monomere und damit eine autokatalytische Wärmeentwicklung am Ende der Dosierung beobachtet. Dies kann so erklärt werden, dass das Latexteilchen-Volumen durch die Akkumulation der Monomere größer wird und dementsprechend die Wahrscheinlichkeit, dass sich mehr als ein Radikal im Latexteilchen befindet, größer wird. Im Gegensatz dazu verläuft während der Dosierung die Wärmeentwicklung bei der Dosierzeit von 1 h ideal und ohne Monomerakkumulation. So sehen wir, dass die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit begrenzt bleibt.

Dementsprechend wurde ermittelt, dass die mittlere Teilchengröße bei der Batch Polymerisation im Bereich von 112 nm am kleinsten ist, da die Bildung von neuen Teilchen am stärksten ist.

5.1.2 Variation der Zusammensetzung des Monomerzulaufs

Es wurden zahlreiche Versuche mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Comonomerzusammensetzungen im Semi-Batch-Prozeß durchgeführt. Dabei erhielt man durch die Variation der Comonomerzusammensetzungen von Styrol/n-Ba sowie von Styrol/n-Ba/AN sehr interessante Ergebnisse.

Die Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der Wärmeströme bei Copolymerisationen von Styrol/n-BA mit unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen bei einer Dosierzeit von 1 h.

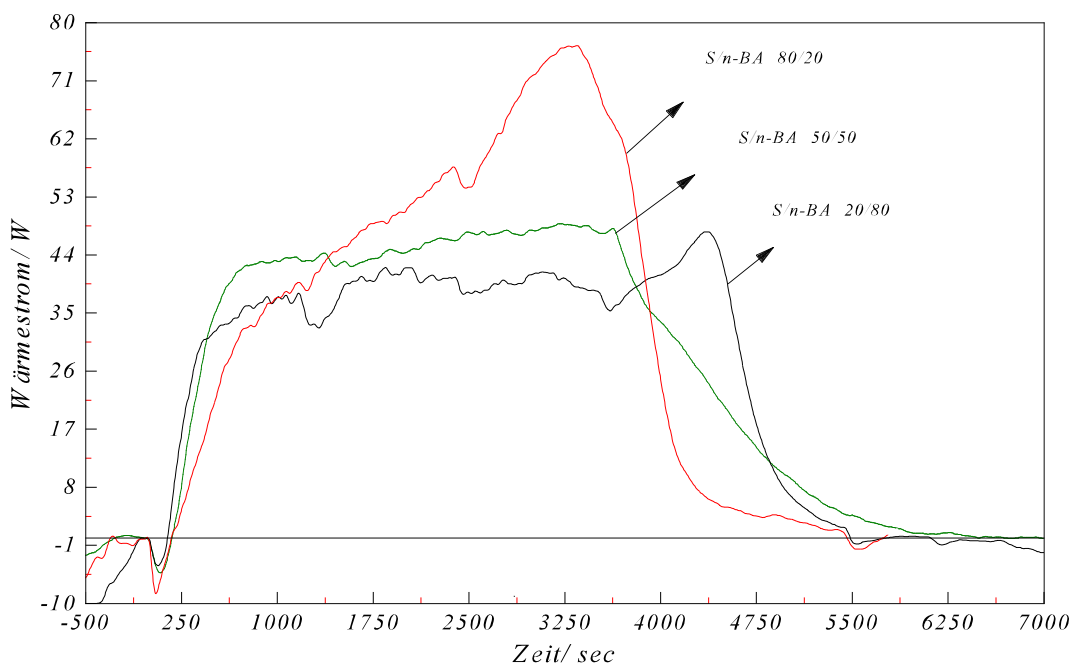


Abbildung 5.6 Wärmestromverläufe bei der Variation der Comonomerzusammensetzung bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei einer stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb

Bei der Erhöhung vom Styrol-Anteil in der Monomermischung zu 80% der gesamten Monomermenge zeigt sich eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Dosierung, die zur Akkumulation der Monomere führt. Danach wird bei einem fortgeschrittenen Polymerisationsgrad die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, bis die Dosierung endet. Für die Reaktion bei einem höheren n-Butylacrylat-Anteil ist dagegen die Polymerisationsgeschwindigkeit von Anfang an von der Dosiergeschwindigkeit abhängig. Bei einem bestimmten Polymerisationsgrad läßt die Polymerisationsgeschwindigkeit nach und Monomere werden akkumulieren. Am Ende der Dosierung werden sich die akkumulierten Monomere beschleunigend abreagieren.

Hier in diesem Fall, wo der n-Butylacrylat-Anteil 80% beträgt, ist die Viskosität bei fortgeschrittener Polymerisation vermutlich hoch, so dass die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von der Diffusion der Monomere und der Polymerkette abhängig ist. Im Anschluß daran ist ein Gel-Effekt aufgetreten, der sich durch eine extrem geringe Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet, da das Wachstum in diesem Bereich diffusionsbehindert wird. Bei der Copolymerisation mit hohem Anteil an Styrol ist die Diffusionshemmung nicht so ausgeprägt. Dies wurde durch die Ermittlung der Teilchengröße unterstützt, da ein kleinerer mittlerer Teilchendurchmesser bei der Emulsionspolymerisation mit einem hohen n-Butylacryl-Anteil festgestellt werden konnte.

Ein idealer Verlauf des Wärmestromes wurde bei der Zusammensetzung von Styrol/n-BA 50/50 beobachtet.

Ähnliche Verläufe der Wärmeströme wurden bei Zusammensetzungen von Styrol/n-BA 60/40, 50/50 und 40/60 mit einer Dosierzeit von einer Stunde für jede Polymerisation erzielt. Diese Verläufe sind in der Abbildung 5.7 dargestellt.

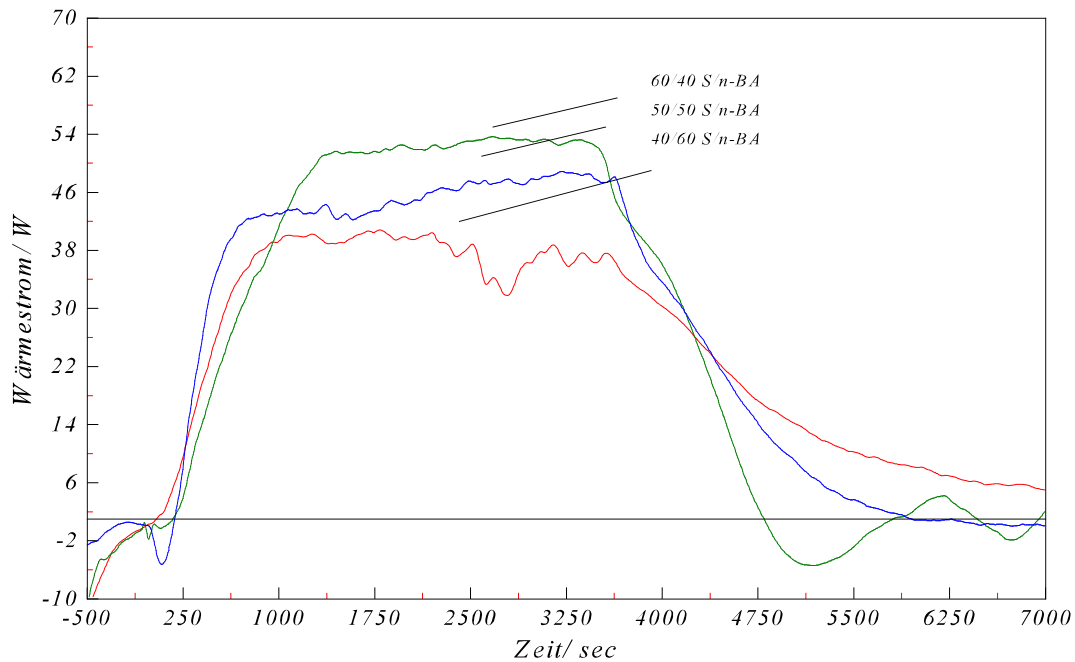


Abbildung 5.7 Wärmestromverläufe bei der Variation der Comonomerzusammensetzung bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei einer stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb.

Auch bei der Verlängerung der Dosierzeit bis zu 2 h sind solche Verhalten der Wärmeströme noch zu erkennen, aber nicht so ausgeprägt, wie bei der Dosierung von 1 h. Die Abbildung 5.8 zeigt die Wärmeströme bei den Zusammensetzungen von Styrol/n-BA 40/60, 50/50 und 60/40 mit der Dosierzeit von 2 h.

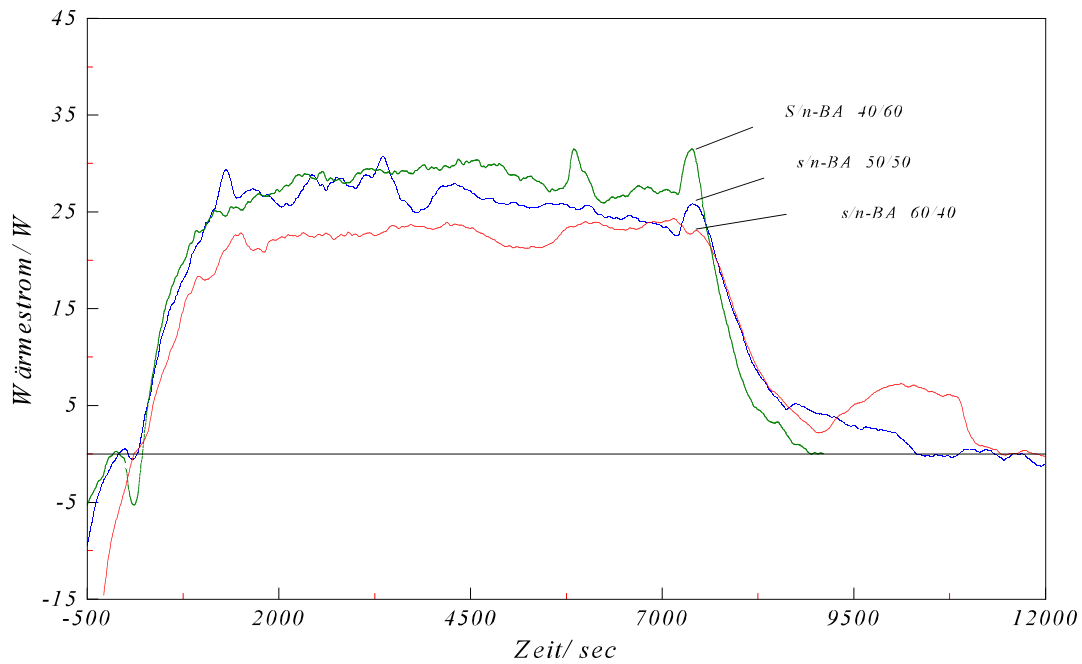


Abbildung 5.8 Wärmestromverläufe bei der Variation der Comonomerzusammensetzung bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei einer zwei stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb.

Bei weiterer Verlängerung der Dosierzeit zu 3 h mit Zusammensetzung von S/n-BA 40/60, 60/40 und 50/0 können dann keine Unterschiede in den Verläufen der Wärmeströme beobachtet werden, wie die Abbildung 5.9 zeigt.

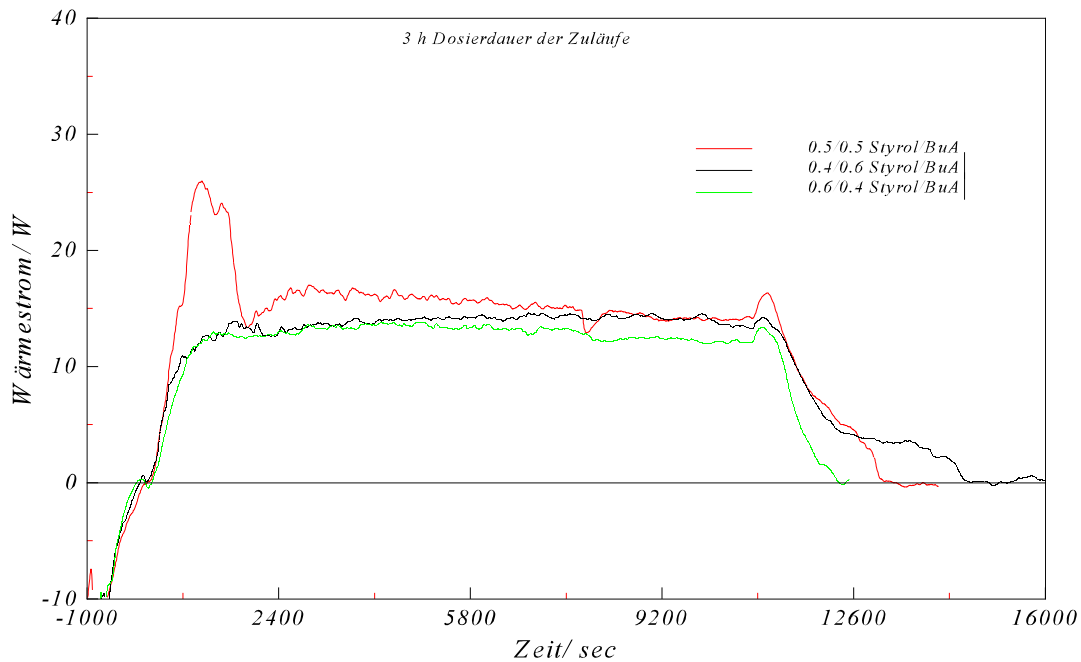


Abbildung 5.9 Wärmestromverläufe bei der Variation der Comonomerzusammensetzung bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei einer Drei stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb

Zusätzlich wurden Homopolymerisationen von Styrol und n-Butylacrylat mit einem höheren Feststoffgehalt durchgeführt. In der Abbildung 5.10 sind die Wärmeströme der jeweiligen Polymerisationen dargestellt.

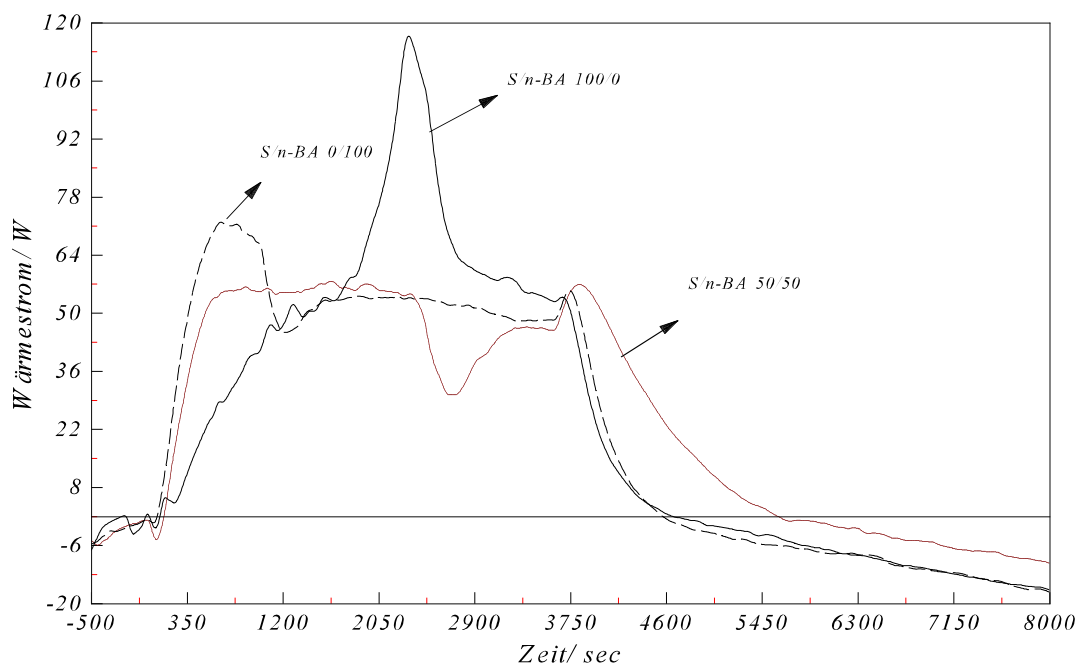


Abbildung 5.10 Wärmestromverläufe bei der Homo- und Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat bei der Emulsion-Polymerisation bei einer stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb

Die reine Homopolymerisation von Styrol im Semi-Batch-Prozeß bei einer Dosierzeit von 1 h ist mit Auftreten einer heftigen Abreaktion der akkumulierten Monomere nach ca. 35 Min vom Dosierbeginn charakterisiert. Im Gegensatz dazu verläuft die Homopolymerisation von n-Butylacrylat unter den gleichen Reaktionsbedingungen anders. Hier wird am Anfang der Dosierung eine rasche Abreaktion der zu dosierenden Monomere erreicht und nach 20 min des Dosierbeginns stellt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit ein.

Dementsprechend zeigen die Abbildungen 5.6 und 5.10, dass am Anfang der Dosierung bei einem größeren Anteil von Styrol im Comonomergemisch, Monomere akkumulieren. Die Copolymerisationsgeschwindigkeit wird dann vom Anteil des n-Butylacrylats bestimmt.

Vergrößert sich der n-Butylacrylat-Anteil bis zu einer Zusammensetzung von z.B. 80/20 oder 60/40, wird die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn schneller. Bei der Homopolymerisation von n-Butylacrylat ist der Verlauf des Wärmestromes anders. Hier wird die Reaktionsgeschwindigkeit von Anfang an von der Dosiergeschwindigkeit gesteuert und daher wird keine Akkumulation der Monomere am Anfang der Dosierung beobachtet. Mit zunehmender Zeit fällt der Wärmestrom, weil die akkumulierten Monomere sich langsam abreagieren. Kurz nach dem Ende der Dosierung werden die akkumulierten Monomere beschleunigt abreagiert. Ebenfalls wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Systems Styrol/n-BA/AN untersucht. Die Wärmestromkurven bei verschiedenen Co-monomerzusammensetzungen sind in der Abbildung 5.11 dargestellt.

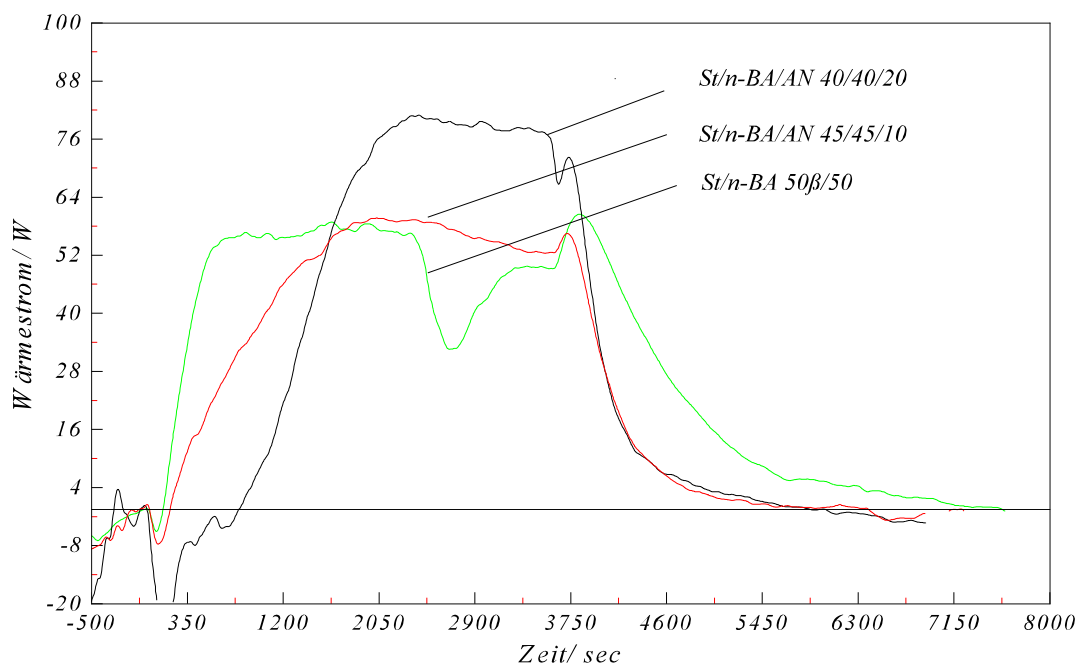


Abbildung 5.11 Wärmestromverläufe bei der Variation der Comonomerzusammensetzung bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA sowie Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril bei einer stündigen Dosierdauer und einem Festkörper von 44% im Semi-Batch-Betrieb.

Die Polymerisation des Systems Styrol/n-BA/AN verläuft am Anfang der Dosierung mit einer Inhibierungsphase. Vergrößert sich der Anteil des Acrylnitril gegenüber Styrol und n-Butylacrylat wird diese Inhibierungsphase länger dauern. Erst danach stellt sich ein konstanter Wärmestrom ein. Bei der Polymerisation von Styrol/n-BA/AN wird die frei werdende Wärme am Ende der Dosierung rasch sinken, was bei der Polymerisation von Styrol/n-BA nicht zu sehen ist.

Zur Erklärung dieser Beobachtungen sollen die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit einer Emulsionspolymerisation hinzugezogen werden, welche von der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante, von der Anzahl der Latexteilchen, von der Monomerkonzentration in den

Partikeln und von der mittleren Anzahl der Radikale pro Teilchen abhängt. Nach der Geschwindigkeitswachstumskonstante soll der Reaktionsverlauf der Comonomergemische zwischen den reinen Monomeren liegen. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Zusammensetzung des Monomerengemisches und von der Art des ausgewählten Monomerengemisches beeinflusst wird. In der Tat sind die Polymerisationsorte in der Emulsion die Latexteilchen, deshalb kann es abnähend als Massepolymerisation angenommen werden, wobei nach dem klassischen Copolymerisationsprinzip die gekreuzte Abbruchkonstante größer als die Homo-Abbruchkonstante ist, obwohl es einen Unterschied zwischen dem Reaktionsvorgang im Latexteilchen und der Massepolymerisation gibt.

In der Tabelle 5.1 sind die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten bei der Emulsionspolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat bei 7°C [101] abgebildet.

Parameter	Wert	Einheit
k_{pAA}	4.82×10^5	$\text{cm}^3/\text{mol}.\text{sec}$
k_{pAB}	6.43×10^5	$\text{cm}^3/\text{mol}.\text{sec}$
k_{pBA}	1.24×10^5	$\text{cm}^3/\text{mol}.\text{sec}$
k_{pBB}	2.47×10^5	$\text{cm}^3/\text{mol}.\text{sec}$

5.1.3 Variation der Reaktionstemperatur

Die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Emulsionspolymerisation im Semi-Batch-Prozeß wurde bei verschiedenen Temperaturen und kurzen Dosiergeschwindigkeiten durchgeführt.

Diese ausgewählten Dosierzeiten ermöglichten die Verfolgung der resultierenden Unterschiede der Wärmestromkurven. In der Abbildung 5.12 sind die Wärmestromkurven bei konstanten Dosierprofilen von 1 h unter verschiedenen Temperaturen von 80°C, 85°C und 90°C dargestellt.

Die Abbildung zeigt, dass sich bei 90°C eine Tendenz zur idealen Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat beobachten lässt.

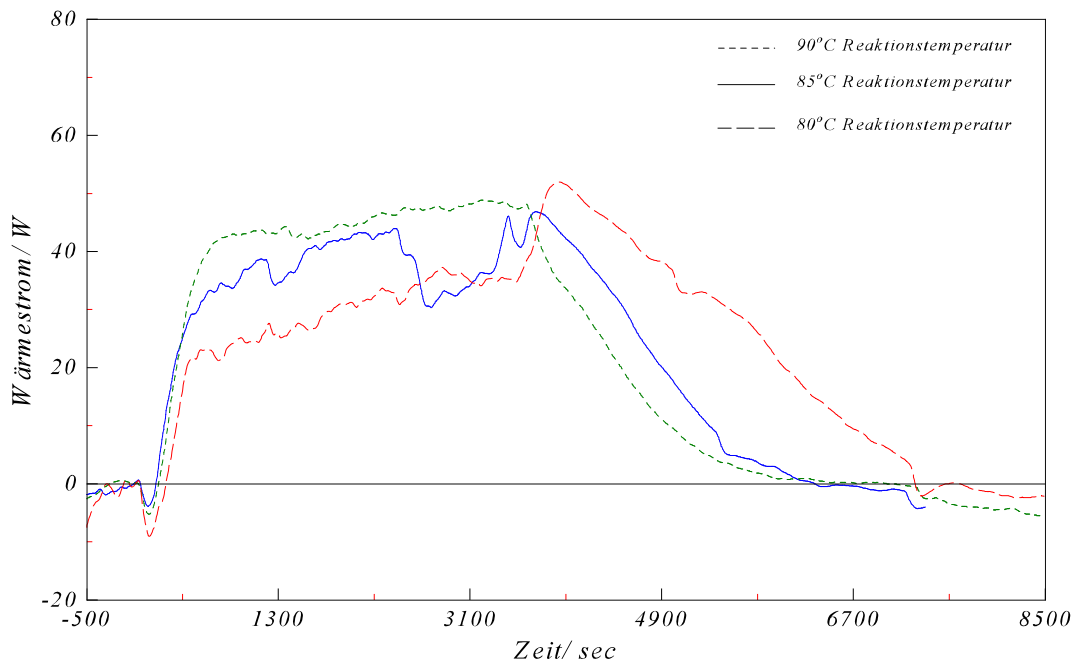


Abbildung 5.12 Wärmestromverläufe bei der Variation der Reaktionstemperatur bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei einer stündigen Dosierdauer im Semi-Batch-Betrieb.

Es ist deutlich, dass die Copolymerisation bei 80°C mit einem Gel-Effekt am Ende der Dosierung verbunden ist, der durch die Akkumulation der Monomere während der Dosierung verursacht wurde. Dazwischen liegt die Copolymerisation bei 85°C, wobei sich die Akkumulation der Monomere verringert. Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur und damit die Vermeidung der Akkumulation der Monomere kann durch die arrheniussche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Reaktionstemperatur erklärt werden.

Bei weiteren Untersuchungen dieses Einflusses wurde eine sehr schnelle Dosierung ausgewählt, die normalerweise bei 90°C mit einem Gel-Effekt am Ende der Dosierung verbunden ist. Die Copolymerisationen wurden bei 95°C und 90°C mit einer Dosierzeit von 0.5 h durchgeführt. In der Abbildung 5.13 sind die Wärmestromkurven dargestellt

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei sehr schneller Dosierzeit führt nicht unbedingt zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit während der gesamten Dosierdauer. Da trotz

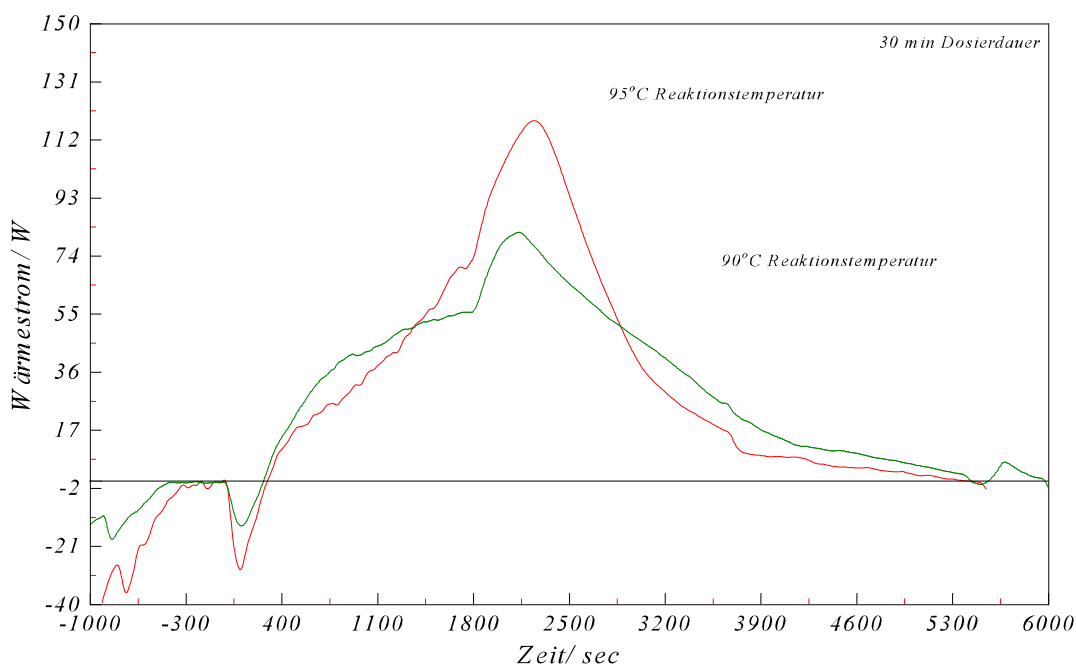


Abbildung 5.13 Wärmestromverläufe bei der Variation der Reaktionstemperatur bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA bei unterschiedlichen Dosierzeiten von 1 h und 0.5 h im Semi-Batch-Betrieb.

der höheren Reaktionstemperatur von 95°C während der gesamten Dosierzeit Monomere akkumuliert werden, die danach eine heftige Abreaktion verursachen. Aber bei höheren Temperaturen ist die gesamte Reaktionsdauer kürzer.

5.1.4 Variation der Emulgatorkonzentration

Die Untersuchungen zur Auswirkung der Emulgatorkonzentration zeigen, daß bei einer Emulsionspolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat unterhalb der CMC des Emulgators von 0,66% eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang zu sehen ist. Die Ursache dafür liegt daran, dass die Emulsionspolymerisation bei einer Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC keine Mizellen bildet und die Reaktion nur mit der vorgelegten Saat startet. Die Reaktionsorte sind daher von der Saat-Menge bzw. von der Zahl der Reaktionsorte abhängig, die begrenzt sind. Deshalb ist die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit langsamer.

Ähnlich wurde bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation eine noch langsamere Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Dosierung beobachtet. Danach erreichen die Wärmestromkurven aller Polymerisationen, die auch mit emulgatorfreien durchgeführt sind, die gleichen Werte. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Bereich unterliegen nahezu den Dosiergeschwindigkeiten.

Zusätzlich dient der Emulgator bei der Saat-Fahrweise vorrangig der Stabilisierung der Latexdispersion, daher wird die Menge des Emulgators, die eingesetzt werden soll, so bestimmt, dass Koagulationen und Ablagerungen an der Wand verhindert werden. Es wurden infolge der Instabilität des Reaktionssystems durch eine geringere Einsatz-Menge des Emulgators Unregelmäßigkeiten der Wärmestromkurven bei den Reaktionen mit emulgatorfreien und unterhalb der CMC festgestellt. Diese sind durch die Koagulationen der Latex-Teilchen und Ablagerungen an den Rührern und an den Temperaturfühler zu erklären. Wobei haben die Mischungseffekte durch Rührerform, Rührerdrehzahl und Dosiergeschwindigkeit einen wichtigen Beitrag zur Bildung der Ablagerungen.

Desweiteren wurde kein Einfluß des Emulgator auf den Endumsatz festgestellt.

Die Abbildung 5.14 stellt die Wärmestromkurven bei Emulsionspolymerisationen ohne Emulgator, mit einer unterhalb der CMC liegenden Emulgatorkonzentration von 0,66% und von einer oberhalb der CMC liegenden Emulgatorkonzentration von 1% dar.

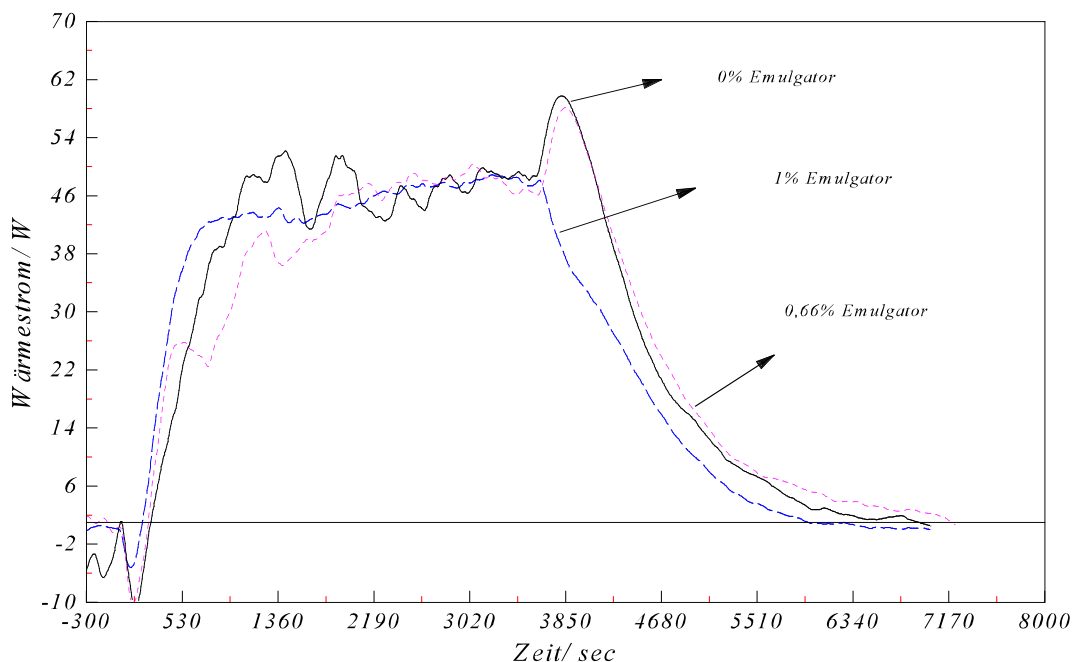


Abbildung 5.14 Wärmestromverläufe bei der Variation der Emulgatormenge bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) bei einer stündigen Dosierzeit im Semi-Batch-Betrieb

Zu Beginn der Dosierung waren die Reaktionsgeschwindigkeiten der Polymerisationen ohne Emulgator und unterhalb der CMC niedrig. Diese sind später nach dem Dosierende als Wärmestrompeaks durch eine heftige Abreaktion der akkumulierten Monomere zu sehen, wie in der Abbildung 5.14 gezeigt ist. Gerade bei der Umstellung der Dosiergeschwindigkeit zu langsamerer Dosiergeschwindigkeit oder bei der Beendigung der Dosierung, eine starke Abreaktion der akkumulierten Monomere stattfindet, ist in diesem Augenblick die Reaktionsgeschwindigkeit in den vergrößerten Latex-Teilchen grösser als die konstante Dosiergeschwindigkeit.

Bei der Polymerisation mit einer Emulgatorkonzentration unterhalb der CMC ist die Teilchenneubildung behindert und dadurch ist der Peak der Teilchen zu grösseren Durchmessern verschoben, wie später im Abschnitt der Teilchengrößenbestimmung gezeigt ist.

Im Zusatz ist der Beitrag der Emulgatorkonzentration bei der Copolymerisation von schlecht wasserlöslichen Monomeren, wie Styrol, mit mehr wasserlöslichen Monomeren, wie n-BA und besonders Acrylnitril, nicht zu vernachlässigen, weil die Emulgatorkonzentration die Löslichkeitseffekte verstärkt.

5.1.5 Variation der Initiatorkonzentration

Die Untersuchungen des Einflusses der Initiatorkonzentration und deren Vorlage auf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat zeigen, dass die Senkung der Initiatorkonzentration von 1.485% bis 1.337% zu einer Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann. Dabei werden Monomere akkumulieren, die bei der Umstellung der konstanten Dosiergeschwindigkeit stark abreagieren. Genauso verursacht eine weitere Abnahme der Initiatorkonzentration von 1.337% bis 0.989% eine weitere Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Erklärung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration kann nur durch die Proportionalität der mittleren Anzahl der Radikale in den Latexteilchen zur Initiatorkonzentration erfolgen. Hier steht die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit im Einklang mit der mittleren Anzahl der Radikale in einem Latexteilchen. In der Abbildung 5.15 sind die Wärmestromkurven bei den unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen dargestellt.

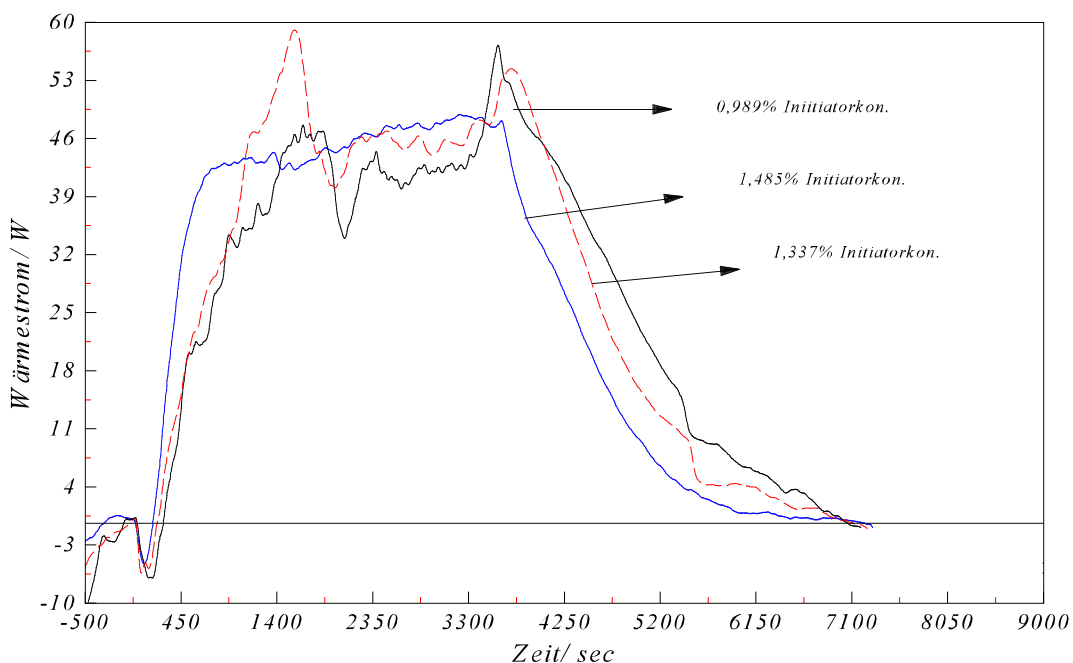


Abbildung 5.15 Wärmestromverläufe bei der Variation der Initiatormenge bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) bei einer stündigen Dosierzeit im Semi-Batch-Betrieb.

5.1.6 Variation der Saat-Menge

Der Einfluß der vorgelegten Saat-Menge auf den Reaktionsverlauf und die Produkteigenschaften von Styrol und n-Butylacrylat wurde bei dem Einsatz von Saat-Mengen 2,42% und 1,21% der Monomerenmenge, die ein Teilchendurchmesser von ca. 30-40 nm haben, sowie ohne Saat-Fahrweise untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit

mit der Zunahme der Saat-Teilchenzahl zunimmt. Zusätzlich zeigen die Untersuchungen mit einer Fahrweise ohne Saat zu Dosierbeginn eine längere Inhibierungsphase, die durch die Teilchenneubildung entstanden ist. Nach dem Dosierende ist eine Abreaktion der akkumulier-

te Monomere bei der Polymerisation mit niedrigerer Saat-Menge und ohne Saaten festzustellen. Die Abbildung 5.16 zeigt die Wärmestromkurven bei unterschiedlichen Saat-Mengen.

Die Erklärung dieser Abhängigkeit kann durch die Brutto- Reaktionsgeschwindigkeit erfol-

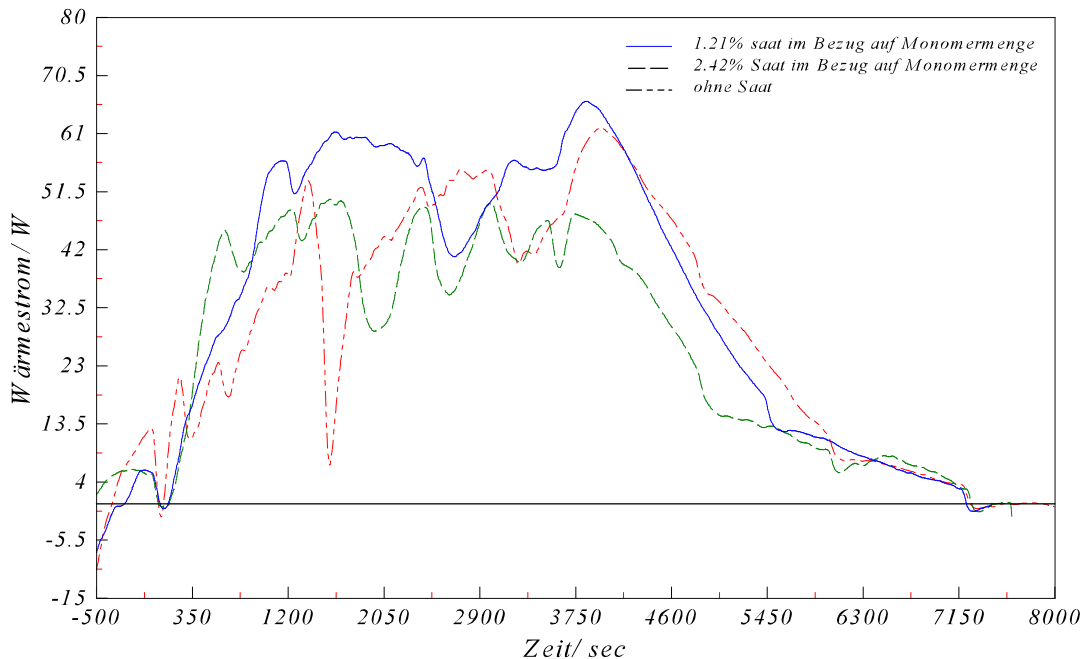


Abbildung 5.16 Wärmestromverläufe bei der Variation der Saatmenge sowie bei der Polymerisation ohne Saatzusatz bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) bei einer stündigen Dosierzeit im Semi-Batch-Betrieb.

gen. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Teilchenzahl N abhängig.

Infolge des kleinen Durchmessers der Latexteilchen ist die Gesamtoberfläche der Latexteilchen bei der Polymerisation mit einer hohen Saat-Menge sehr groß, was die Instabilität des Systems deutlich beeinflusst. Diese sind als Schwingungen in den Wärmestromkurven zu sehen. Zusätzlich tritt bei der Polymerisation mit einer niedrigen Saat-Menge vom gleichen Teilchen-Durchmesser nach etwa 20 und 40 min des Dosierbeginns limitierende Koagulation-

nen ein. Diese sind auf die Bildung kleiner Teilchen zurückführen und ergibt dadurch die Vergrößerung der gesamten Oberfläche. Die Gesamtoberfläche der Latexteilchen und der Gel-Effekt der Emulsionspolymerisation, der von der Viskosität des Reaktionssystems im Latexteilchen, den Polymereigenschaften, der Teilchengröße, und dem Monomerumsatz abhängig ist, wirken sich signifikant auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Trotz der Teilchenneubildung bei den Polymerisationen mit einer niedrigeren Saat-Menge ist der mittlere Teilchendurchmesser in dem Bereich der Größenordnung verschoben, da die Polymerisation durch die limiterende Koagulation in begrenzter Teilchenanzahl weiterfährt.

5.1.7 Variation der Rührerdrehzahl

Die Änderung der Rührerdrehzahl und deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation wurde untersucht. Dabei wurde eine Comonomerzusammensetzung Styrol/n-Butylacrylat 20/80 ausgewählt, die mit einem Gel-Effekt am Ende der Dosierung charakterisiert ist. Dabei wurde festgestellt, dass die Änderung der Rührerdrehzahl bei der Emulsionspolymerisation von 200 rpm zu 300 rpm zwar keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation aber einen Einfluß auf die Produkteigenschaften hat. Diese bezeichnet sich durch eine Koagulation der Polymermasse bei einer sehr hohen Rührerdrehzahl. Diese Beobachtungen lassen sich vermutlich so erklären, dass das n-Butylacrylat Molekül ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoff hat. Durch die Abstraktion dieses Wasserstoffatoms kann die wachsende Kette auf ein Polymermolekül übertragen werden, was zu Verzweigungen der Polymerkette führen kann. Die Art der Verzweigungen ist davon abhängig, ob der Kettentransfer sich interamolekular oder zwischen zwei Molekülen ereignet. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse der Teilchengrößenmessung unterstützt. Dabei wurde festgestellt, dass bei der Polymerisation mit einer höheren Rührerdrehzahl geringfügig größere Latex-Teilchen erzeugt werden können. Dies ist eigentlich auf die geringe Koagulationen der Teilchen zurückzuführen ist. Diese Koagulationen der Teilchen sind durch die kleine Unregelmäßigkeiten in der Wärmestrom-Kurve der Polymerisation bei 300 rpm zu sehen.

Die Abbildung 5.17 sind die beiden Wärmestromverläufe der beiden Polymerisationen bei unterschiedliche Rührerdrehzahl von 200 rpm und 300 rpm dargestellt.

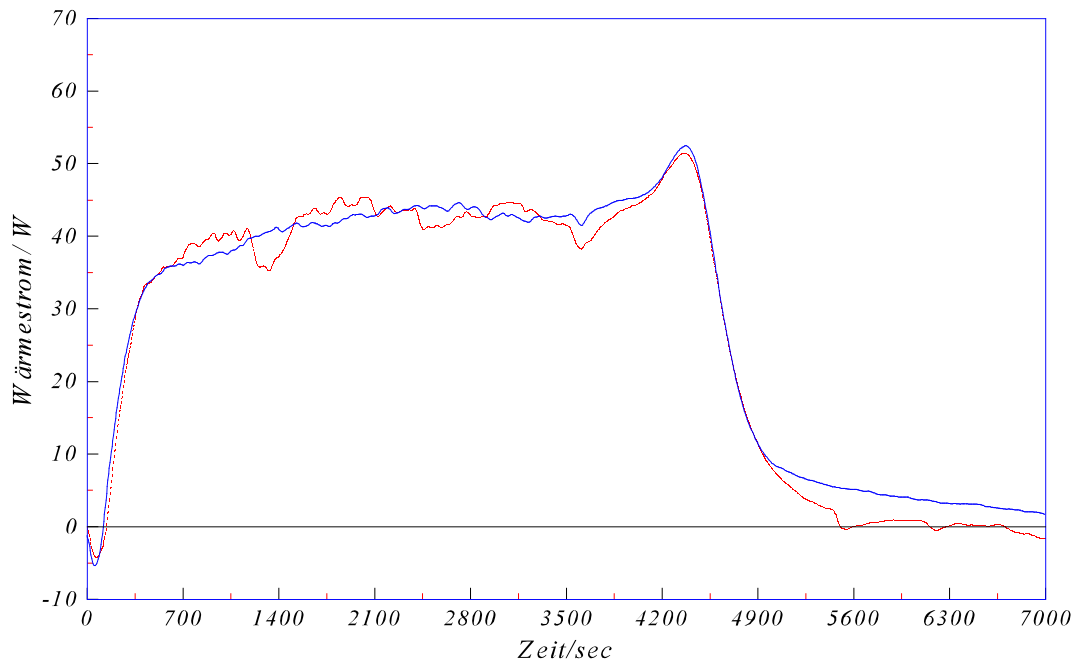


Abbildung 5.17 Wärmestromverläufe bei der Variation der Rührerdrehzahl von 200 rpm und 300 rpm bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (20/80) bei einer stündigen Dosierzeit im Semi-Batch-Betrieb.

5.1.8 Variation des Monomergehaltes

Zur Untersuchung des Einflusses des Monomergehalts auf die Polymerisation von Styrol und n-Butylacrylat wurde das Verhältnis der Monomere zu der kontinuierlichen Phase erhöht. Dabei steht fest, dass bei der Polymerisation mit einem höheren Gesamtmonomergehalt trotz einer kurzen Dosierzeit von einer Stunde eine schnelle Einstellung der Wärmestromkurve erreicht werden konnte. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit während der Dosierung sinkt und danach wieder steigt, obwohl die Polymerisation einen kon-

stanten Dosierprofil unterliegt. Diese Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei einem Festgehaltanteil von ca. 49% nach etwa 26 min des Dosierbeginns, bei einem Festgehaltanteil von ca. 42% nach etwa 48 min des Dosierbeginns und bei einem Festgehaltanteil von ca. 44% nach einer etwa 42 min des Dosierbeginns, festgestellt. Wie in der Abbildung 5.18 zeigt ist.

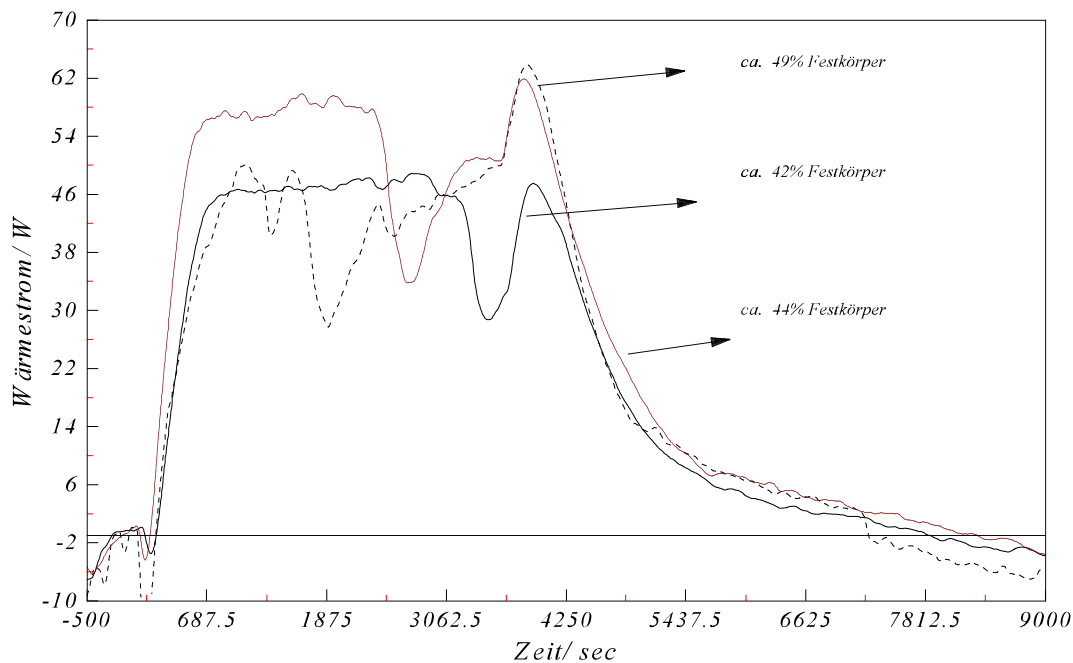


Abbildung 5.18 Wärmestromverläufe bei der Variation des Monomergehalts bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) bei einer stündigen Dosierzeit im Semi-Batch-Betrieb.

Die Beobachtungen können so erklärt werden, dass die Zunahme des Monomer-Anteiles und die Abnahme der kontinuierlichen Phase in der Emulsionspolymerisation die Wahrscheinlichkeit größer macht, dass eine limitierte Koagulation der Latex-Teilchen stattfindet. Dadurch wird die Teilchenzahl verringert, was zur Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann.

Aus der Erhöhung des Festkörpergehaltes resultiert eine Zunahme der mittleren Teilchengröße, was die Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit während der konstanten Dosierung bei einem bestimmten Zeitpunkt erklärt. Da nimmt die Teilchenanzahl durch limitierter Koagulation ab und dadurch wird der mittlere Teilchendurchmesser größer.

Der Zeitpunkt der Reaktionsgeschwindigkeitsverlangsamung ist, vom Verhältnis des Polymerteilchenvolumen zu der kontinuierlichen Phase, vom Reaktionssystem und vom Verhältnis der Monomerzusammensetzung bzw. von den Eigenschaften des hergestellten Produktes abhängig.

Bei dem System Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril 40/40/20 konnten solche Effekte trotz einem Festkörper von ca. 44% nicht festgestellt werden, da die Viskosität des Reaktionssystems im Latexteilchen niedrig ist. In der Abbildung 5.11 ist dies zu sehen.

5.1.9 Optimierung der Dosiergeschwindigkeit

Die Verkürzung der Dosierzeit mit einem konstanten Dosierprofil bei der Emulsionspolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat verläuft bei bestimmten Comonomerzusammensetzungen und unter bestimmten Bedingungen mit Akkumulationen der Monomere und damit zu starken Abreaktionen nach dem Ende der Dosierung. Deshalb wurden Dosierstrategien entwickelt, die möglichst solche Probleme im Laufe der Reaktion beheben oder zu mindest verringern können. Danach folgen die Dosiergeschwindigkeiten nahezu den Reaktionsgeschwindigkeiten und berücksichtigen die sicherheitstechnischen Aspekte der Reaktion. Die Abbildung 5.19 zeigt einen Vergleich zwischen den Wärmestromkurven, die durch konstante Dosierprofile von 1 h, 2 h und aus einem speziell entwickelten Dosierprofil resultieren.

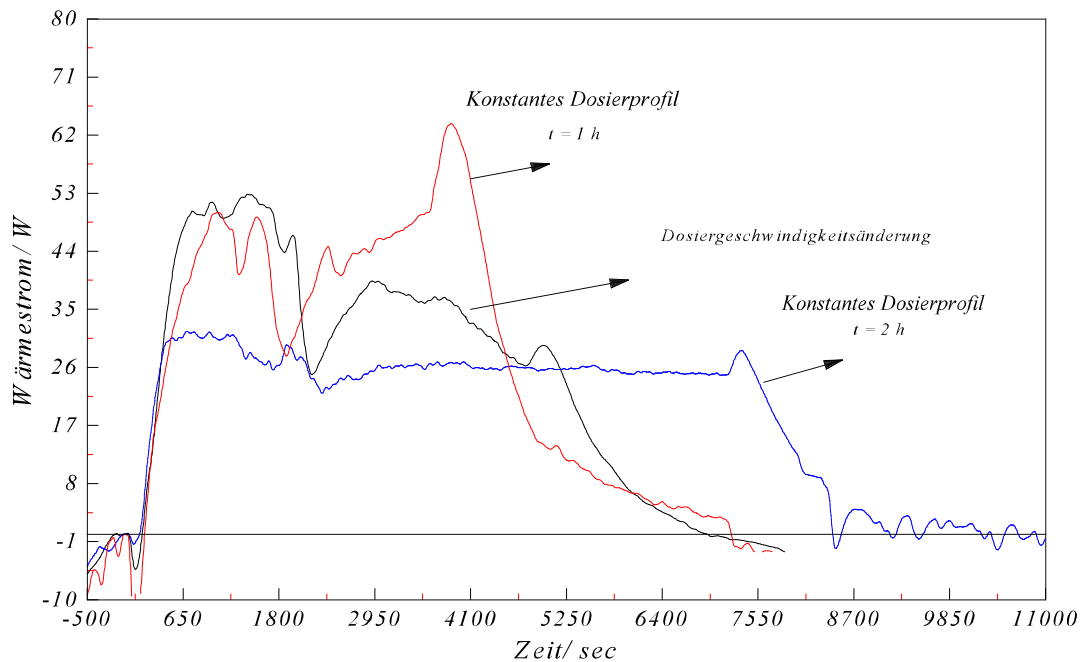


Abbildung 5.19 Wärmestromverläufe bei der Variation der Dosierzeit sowie bei einer geregelten Dosierprofil bei der Emulsion-Polymerisation von Styrol/n-BA (50/50) bei einer stündigen Dosierzeit und mit einem Festkörper von ca. 49% im Semi-Batch-Betrieb.

Als Beispiel wurde eine Dosierstrategie für die Emulsionspolymerisation bei hohem Feststoffanteil entwickelt, welche mit einer schnellen Reaktionsgeschwindigkeit zum Beginn der Dosierung und Akkumulationen der Monomere während der Dosierung durch die Koagulation der Reaktionsorte gekennzeichnet ist.

Dabei wurde zu Beginn der Dosierung mit einer schnellen Dosiergeschwindigkeit gestartet, dann wurde die Dosiergeschwindigkeit graduell verlangsamt, weil unter diesen Polymerisationsbedingungen und Comonomerzusammensetzungen eine Koagulation der Latex-Teilchen bei der fortgeschrittenen Polymerisation wahrscheinlich wird, welche eine Akkumulation der Monomere verursacht.

Dadurch konnte diese Dosierstrategie die Akkumulation der Monomere, die nach der Koagulation der Reaktionsorte stattfinden kann, verringern und dementsprechend die starke Abreaktion nach dem Dosierende verhindern.

Eine weitere Dosierstrategie wurde entwickelt, so dass die Koagulationen während der Dosierung und danach die Akkumulation der Monomere verringert werden konnte.

Dabei wurde unter den gleichen Polymerisationsbedingungen jedoch die gesamte Dosierzeit von 80 min zu 120 min durch eine Dosierregelung verlängert.

Da die Wahrscheinlichkeit, eine limitierende Koagulation der Latex-Teilchen bei Abnahme des Monomeranteiles und bei Zunahme der kontinuierlichen Phase in der Emulsionspolymerisation kleiner wird, wurde die Dosierung mit einer niedrigen Dosierate angefangen. Daraufhin wurde die Dosiergeschwindigkeit nach Erreichen des dosierkontrollierten Bereiches graduell schneller eingestellt, wobei in diesem Bereich das Monomerniveau niedrig liegt. Bei Vergrößerten Latexteilchenvolumen kann sich mehr als ein Radikal im Latexteilchen befinden und daher wird das Auftreten des Gel-Effektes wahrscheinlicher und gerade bei Beendigung der Dosierung oder bei der großen Umstellung der Dosiergeschwindigkeit, weil gerade in diesem Augenblick die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als die Dosiergeschwindigkeit. Unter der Berücksichtigung dieses Aspektes wurde der Dosierprozeß so weitergefahren, dass kurz vor der experimentell bestimmten Umsatzänderung die Dosiergeschwindigkeit allmählich verlangsamt wird.

Die Abbildung 5.20a zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Benutzung einer geregelten Dosierung der Dosiergeschwindigkeit folgt.

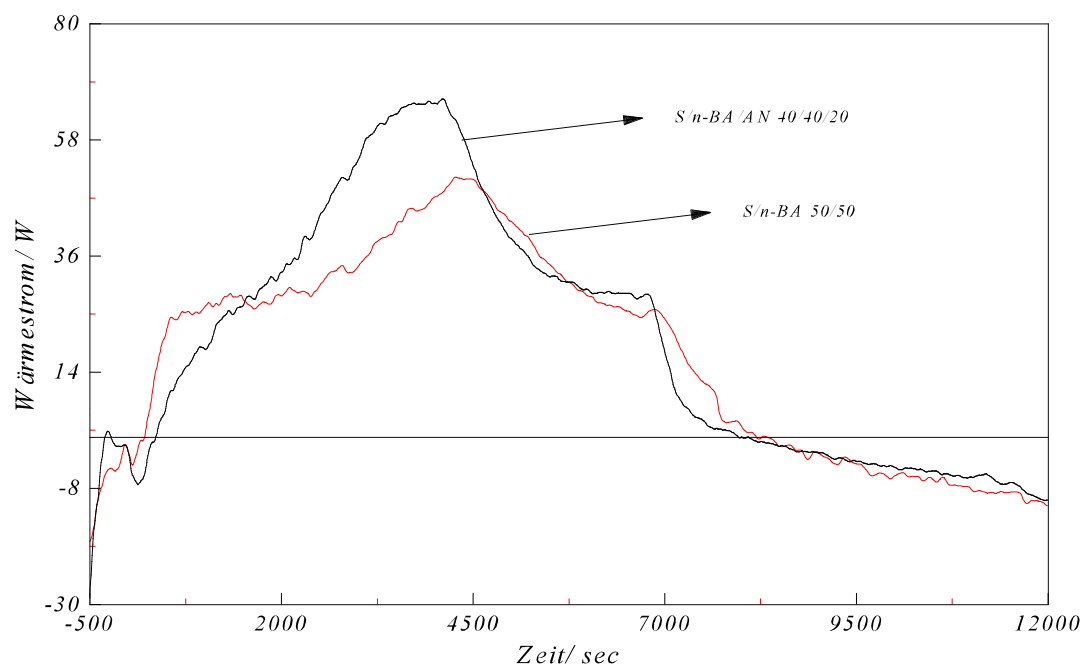


Abbildung 5.20a Wärmestromverläufe bei einer geregelten Dosierstrategie bei der Emulsion-Polymerisation von St/n-BA (50/50) sowie von St/n-BA/AN (40/40/20) im Semi-Batch-Betrieb.

Dadurch konnte eine schnelle Einstellung der Wärmestromkurve des Systems St/n-BA bei niedrigen Dosiergeschwindigkeiten zum Beginn der Reaktion erreicht werden. Danach war bei der Abnahme der Dosiergeschwindigkeit eine deutliche Absenkung der Wärmeproduktion zu sehen. Die starke Abreaktion am Ende der Dosierung könnte damit vermieden werden. Diese Untersuchungen sind mit Comonomer-Anteil von ca. 44%, die durch eine plötzliche Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Dosiergeschwindigkeit charakterisiert.

Zusätzlich wurde diese Dosierreglung an dem System Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril erprobt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Start der Reaktion relativ langsamer ist als bei dem System Styrol/n-Butylacrylat. Dieses Resultat

stimmt mit den beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten der beiden Systeme bei konstanten Dosierprofilen überein, wie in der Abbildung 5.11 zu entnehmen ist. Diese Verzögerung der Reaktion tritt bei den stark wasserlöslichen Monomeren (Acrylnitril) auf [105].

Desweiteren wurde beobachtet, dass nach dem Dosierende die Wärmestromkurve des Systems mit einem Acrylnitrilanteil schneller sinkt. Dies bestätigt wiederum die früheren Beobachtungen bei konstanten Dosiergeschwindigkeiten.

5.2 Ergebnisse der Offline Analyse mittels GC

Da mittels der gaschromatographischen Analyse die Rest-Comonomerkonzentrationen ermittelt werden können, können dann demnächst die einzelnen Umsätze sowie der momentane Umsatz berechnet werden. In diesem Abschnitt werden anhand einiger Beispiele die GC Messungen gezeigt.

Die Abbildungen 5.21 zeigen den zeitlichen Verlauf der einzelnen Umsätze bei einer Dosierzeit von 1 h unter verschiedenen Polymerisationsbedingungen. Die erste Abbildung (links) stellt die Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 mit einem Comonomergehalt von ca. 38% dar und die zweite Abbildung (rechts) die Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mit einem Comonomergehalt von ca. 44%. Dabei kann an den Daten gesehen werden, dass die einzelnen Umsätze bei der Polymerisation mit einem höheren Comonomergehalt geringfügig niedrigere Werte während des gesamten Reaktionsverlaufs haben, ausgenommen vom Endumsatz. Übereinstimmend mit den Wärmestromkurven ist eine Inhibierungsphase nach 20-30 min vom Beginn der Dosierung und eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der Dosierphase bei der Polymerisation mit einem höheren Comonomergehalt zu erkennen. Diese Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass es zu limitierter Koagulation kommt und dadurch die Teilchenanzahl abnimmt, wo die Polymerisation stattfindet.

Die Teilchen vergrößern sich bei fortgeschrittenem Polymerisationsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann von der Teilchengröße abhängig. Geht der Polymeranteil einen Wert über, der sein Wert beim Geleffekt liegt, steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in einer absatzweisen Reaktion. Die Teilchengröße vergrößert sich während der Reaktion ständig. Diese Teilchengröße bzw. der Polymer-Anteil im Latexteilchen spielt bei definierter Teilchenanzahl eine sehr bedeutende Rolle im Bezug zur Reaktionsgeschwindigkeit, denn die Abbruchkonstante wird in dem letzten Stadium der Polymerisation von dem Polymeranteil stark beeinflusst.

E

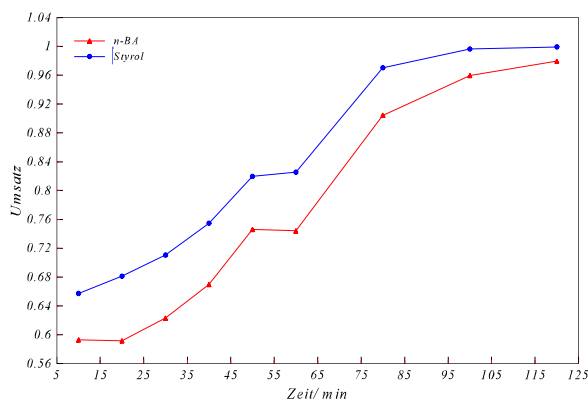


Abbildung 5.21 b

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 bei einem konstanten Dosierprofil und einem Festkörper von ca. 38%

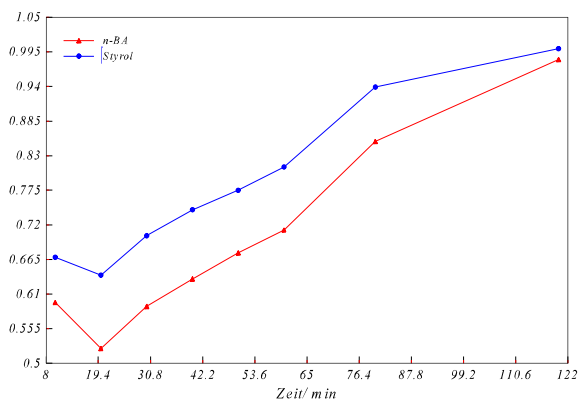


Abbildung 5.21 a

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 bei einem konstanten Dosierprofil und einem Festkörper von ca. 44%

weiteres Beispiel der GC-Analyse wird anhand des Einflusses der Saat-Menge erläutert.

Der Umsatz bei den Polymerisationen ohne Saaten sowie mit einer geringen Saat-Menge von ca. 1.21% wurden berechnet. Dabei läßt sich feststellen, dass die Polymerisation ohne Saaten Teilchen mit einer deutlichen Inhibitionsphase am Anfang der Reaktion und niedrigeren Umsätzen während der gesamten Reaktionszeit insbesondere während der Dosierzeit verbunden ist, was auf die Teilchenbildung zu Beginn der Reaktion und zur geringen Teilchenanzahl während der Polymerisation zurückzuführen ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu der Teilchenanzahl ist, liefert die Polymerisation mit einer Saat-Menge von ca. 1.21% niedrigere Umsätze als die Polymerisation mit einer Saat-Menge während der Dosierzeit von ca. 2.42% (siehe Abbildung 5.21 b).

In den Abbildungen 5.22 a und 5.22 b sind die Zeit-Umsatzkurven der einzelnen Monomeren bei der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat ohne Saaten und mit Saatmenge von ca. 1.21% unter identischen Bedingungen dargestellt.

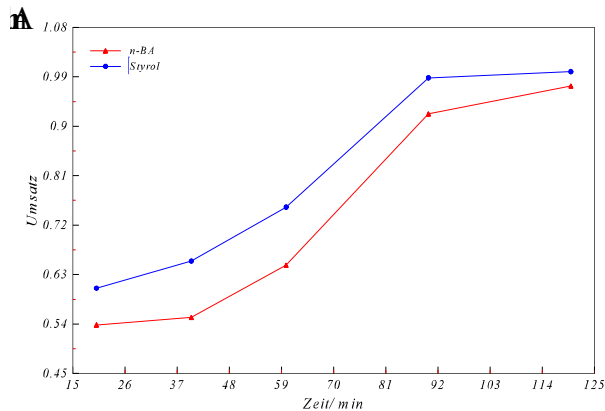


Abbildung 5.22 b

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 mit Saat-Einsatzmenge von ca. 1.21% bei einem konstanten Dosierprofil

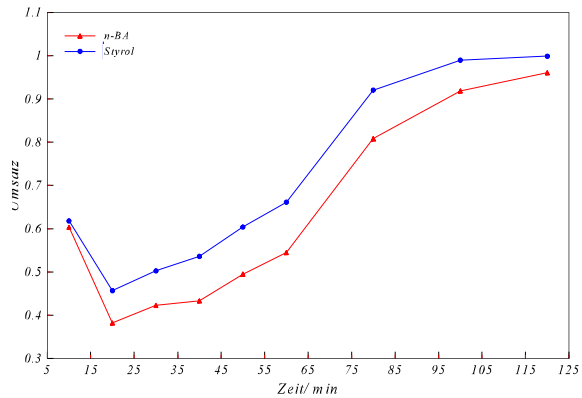


Abbildung 5.22 a

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 ohne Saat-Einsatzmenge bei einem konstanten Dosierprofil

der Temperatur kann von der Abbildung 5.23 b festgestellt werden, dass trotz einer sehr kurzen Dosierdauer ein einheitliches Copolymer von Styrol/n-BA 50/50 bei der Durchführung der Polymerisation unter 95°C erreicht werden kann, was nicht der Fall bei tieferen Reaktionstemperaturen ist.

Eine andere Möglichkeit zum Erhalten eines einheitlichen Copolymer im System Styrol/n-

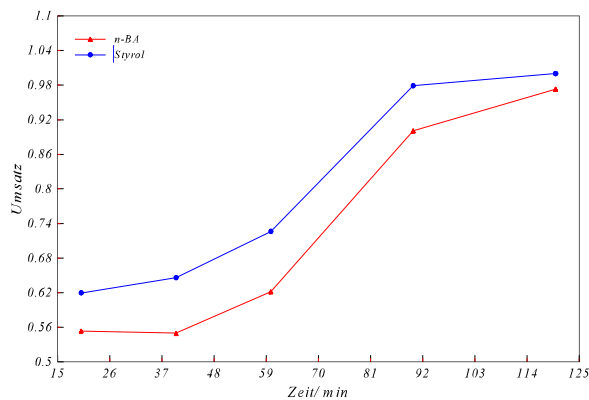


Abbildung 5.23 a

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 bei 80°C und einem konstanten Dosierprofil

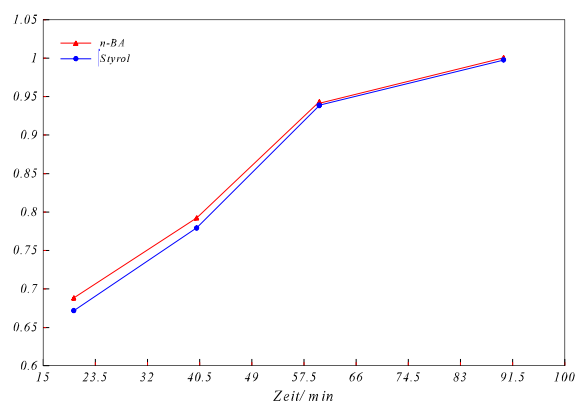


Abbildung 5.23 b

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 50/50 bei 95°C und einem konstanten Dosierprofil

Butylacrylat ist eine Erhöhung des Styrol-Anteiles gegenüber dem n-Butylacrylatanteil, wie in den Abbildungen 5.24a und 5.24b dargestellt werden.

Anders als beim System von Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril sieht es beim System Styrol/n-

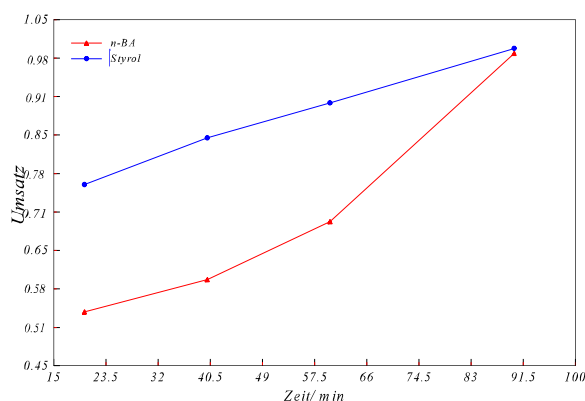


Abbildung 5.24 b

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 20/80 bei 90°C und einem konstanten Dosierprofil

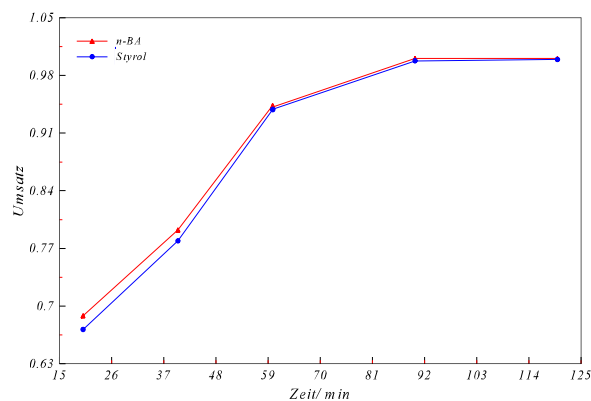


Abbildung 5.24 a

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat 80/20 bei 90°C und einem konstanten Dosierprofil

Butylacrylat aus. Die entsprechenden momentanen Umsatz-Zeit -Kurven der einzelnen Monomeren sind in der Abbildung 5.25 dargestellt. Die momentanen Umsatz-Zeit-Kurven der Monomere liegen zu Beginn der Polymerisation in einem Zahlenwertbereich, der höher als der Zahlenwertbereich bei der Copolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat liegt. Kurz nach 10 min vom Dosierbeginn fängt der Abfall der Umsatz-Zeit-Kurve des Acrylnitrils an, die einen Zahlenwertbereich von ca. 0,1 erreicht. Anschließend steigt die Umsatz-Zeit-Kurve des Acrylnitrils wieder an, und bei ca. 30 min von dem Dosierbeginn erreicht den Zahlenwertbereich des n-Butylacrylates.

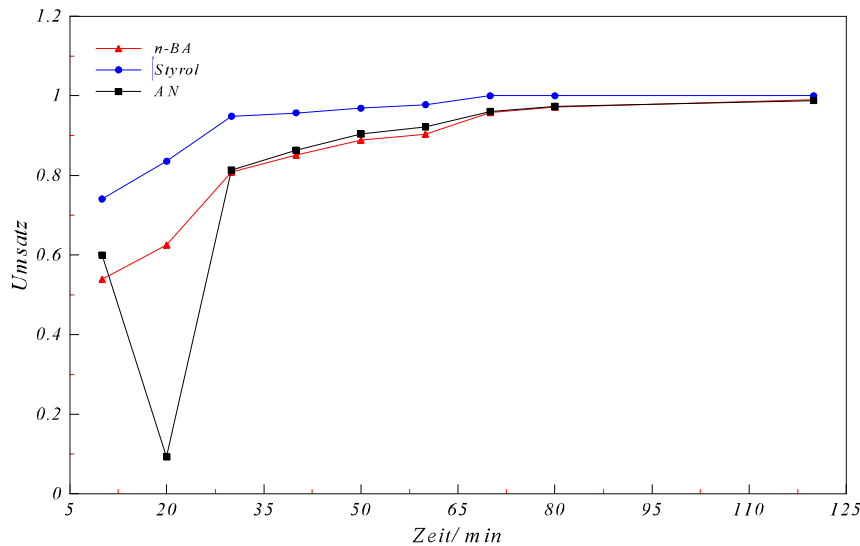


Abbildung 5.25

Umsatz der einzelnen Monomeren im Verlauf der Copolymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril 40/40/20 bei 90°C und einem konstanten Dosierprofil

Dieser Verlauf des Systems Styrol/n-Butylacrylat/Acrylnitril kann wie folgt erklärt werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation ist, wie bereits erwähnt, von der Saat-Teilchenanzahl, deren Größe, deren Monomerkonzentration und dem Monomersystem abhängig. In diesem System sind die Viskositätseffekte und demnach die Diffusionsprobleme der Polymerkette nicht so stark ausgeprägt, wie es der Fall im System von Styrol/n-Butylacrylat ist. Daher verlaufen die Wachstumsreaktionen ungehindert, was eine Verschiebung der Umsatz-Zeit-Kurve zu den hohen Zahlenwertbereich verursachen kann. Diese Verschiebung bei den Umsätzen unter 80% ist schließlich für Styrol und n-Butylacrylat, weil das dritte Monomer Acrylnitril sich aufgrund seiner löslichen Eigenschaften zum größten Teil im Wasser befindet.

Diese hohen Umsätze bei den Monomeren Styrol und n-Butylacrylat sind auf die Polyeigenschaften und den Überschuss vom Initiator zurückzuführen, weil gerade bei der Copolymerisation mit Monomeren unterschiedlicher Eigenschaften bzw. unterschiedlicher

Wasserlöslichkeiten zuerst diejenigen polymerisiert werden, die weniger wasserlöslich sind. Dabei wird die eingefügte Initiator-Menge zuerst im Überschuß zur Polymerisation der Monomere zugegeben, die weniger Wasserlöslichkeit besetzen. Dies erklärt zum Teil die höheren Zahlenwerte der Umsatz-Zeit-Kurve für Styrol und n-Butylacrylat.

In anderen Worten die Polymerisationsgeschwindigkeit ist unter anderem von den Eigenschaften der Bausteine abhängig.

5.3 Teilchengröße Ermittlung mittels Scheibenzentrifuge

Am Beispiel einer durchgeführten Saatcopolymerisation in Emulsion mit Styrol und n-Butylacrylat soll gezeigt werden, dass mit steigender Dosiergeschwindigkeit der Monomere eine geringfügige Vergrößerung der Polymerpartikel mit der Scheibenzentrifuge detektiert werden kann. Der mittlere Durchmesser für die Latex-Teilchen der verschiedenen Dosierzeiten lag zwischen 0.138 - 0.155 μm , wie in der Abbildung 5.26 zu sehen ist.

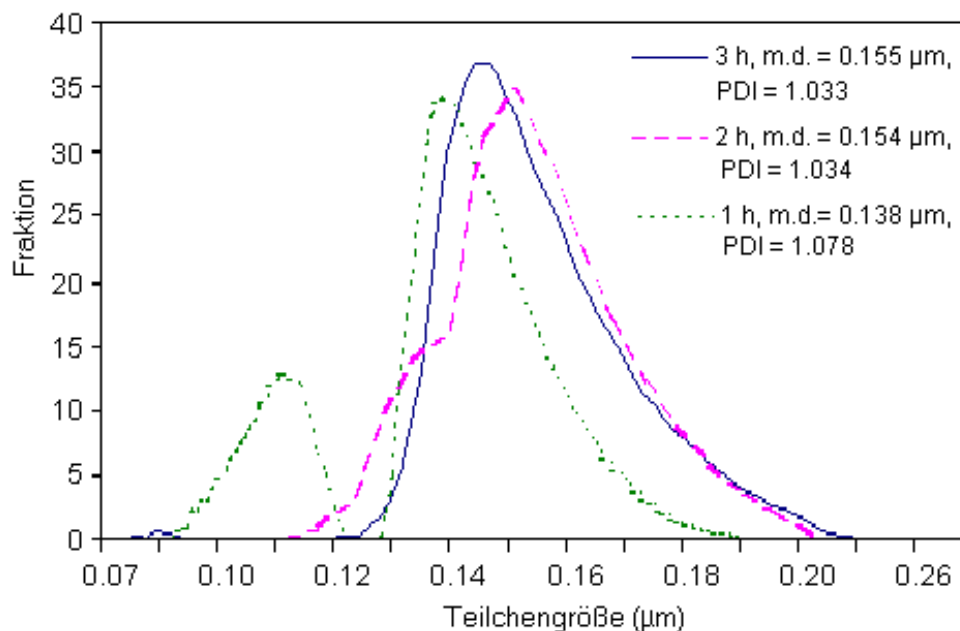


Abbildung 5.26 Die Teilchengrößenverteilung bei unterschiedlichen konstanten Dosierzeiten und identischen Reaktions-Bedingungen mittels DCP-Scheibenzentrifuge

Mit einer hohen Genauigkeit konnte eine bimodale Verteilung bei einer Dosierzeit von einer Stunde beobachtet werden. Diese bimodalen Dispersionen sind wichtig für die rheologischen Eigenschaften der Dispersion und den Produkteigenschaften.

Liegen Teilchen im Größenbereich kleiner als $0.1 \mu\text{m}$ vor, müssen andere Meßverfahren zur Teilchengrößenbestimmung herangezogen werden, da die Sedimentation kleiner Teilchen nur sehr langsam erfolgt und Diffusionseffekte in den Vordergrund treten.

Ein weiteres Beispiel kann anhand des Einflusses des Monomergehaltes auf die Teilchengröße und deren Verteilung gezeigt werden. Da tauchen die Peaks der Teilchen, die bei den Polymerisationen mit höheren Monomergehalten erzeugt sind, bei größeren Bereichen der Teilchengröße auf. Diese Verschiebungen der Peaks sind durch die Koagulationen der Teilchen verursacht. Dabei sind die Anzahl der Teilchen, die im Reaktor zur weiteren Polymerisation der zudosierenden Monomeren vorhanden sind, geringer, wie in der Abbildung 5.27 gezeigt wird.

Bei der Benutzung einer geregelten Dosierstrategie wurde festgestellt, dass die mittlere Teilchengröße trotz höherem Monomergehalt bei den beiden Systemen deutlich kleiner ist als die,

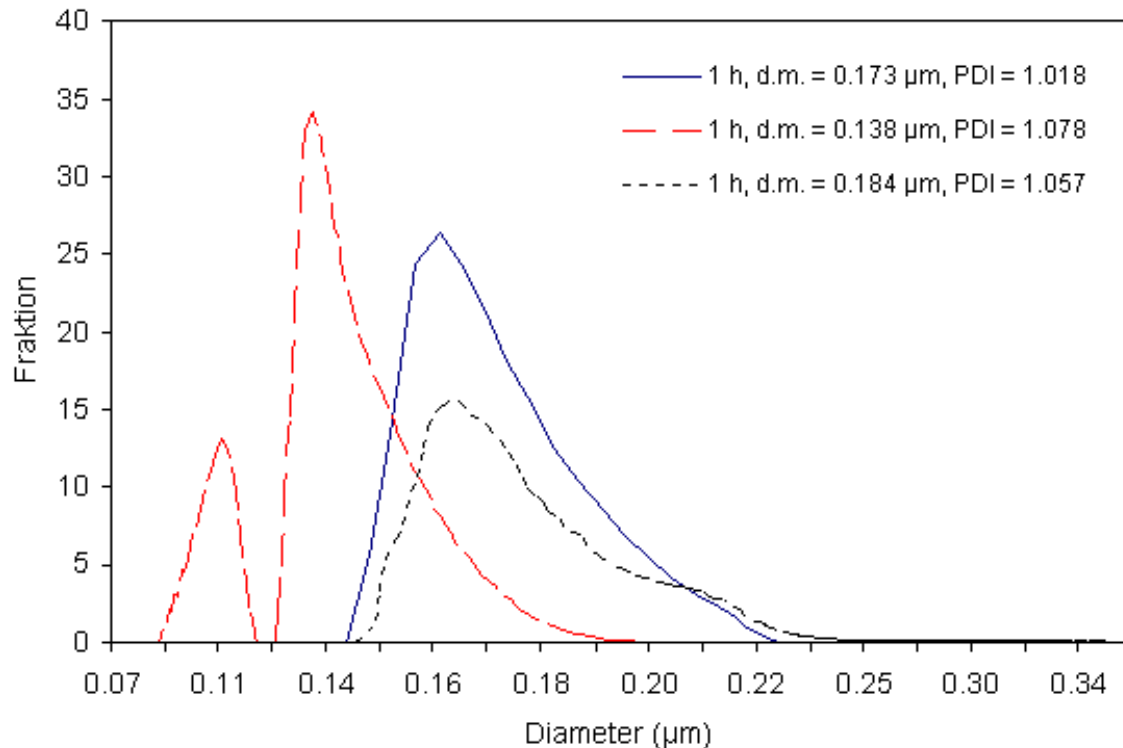


Abbildung 5.27 Die Teilchengrößenverteilung bei unterschiedlichen Monomergehalten bei identischen Reaktionsbedingungen mittels DCP-Scheibenzentrifuge

die bei einem konstanten Dosierprofil von einer Stunde unter den gleichen Reaktionsbedingungen erzeugt werden. Hier ist die Wahrscheinlichkeit eine limitierende Koagulation der Latex-Teilchen bei der Abnahme der Monomeranteil in der Latex-Teilchen klein. Dementsprechend wird der Monomeranteil in den Latex-Teilchen durch eine geregelte Dosierung geringer, die zu Beginn der Dosierung mit einer langsameren Dosierrate definiert ist. Demnach wird das mittlere Latex-Teilchen kleiner, weil die Koagulationen der Teilchen fast ausgeblieben ist.

Die Abbildung 5.28 stellt die Teilchengrößenverteilungen der beiden Systemen Styrol/n-BA und Styrol/n-BA/AN dar.

Die mittlere Teilchengröße des Systems St/n-Butylacrylat/Acrylnitril ist deutlich größer als die des Systems St/n-Butylacrylat unter den gleichen Bedingungen. Diese Verschiebung des Peaks der Teilchen Richtung größere Werte reflektiert die Unterschiedlichkeit der beiden Systemen

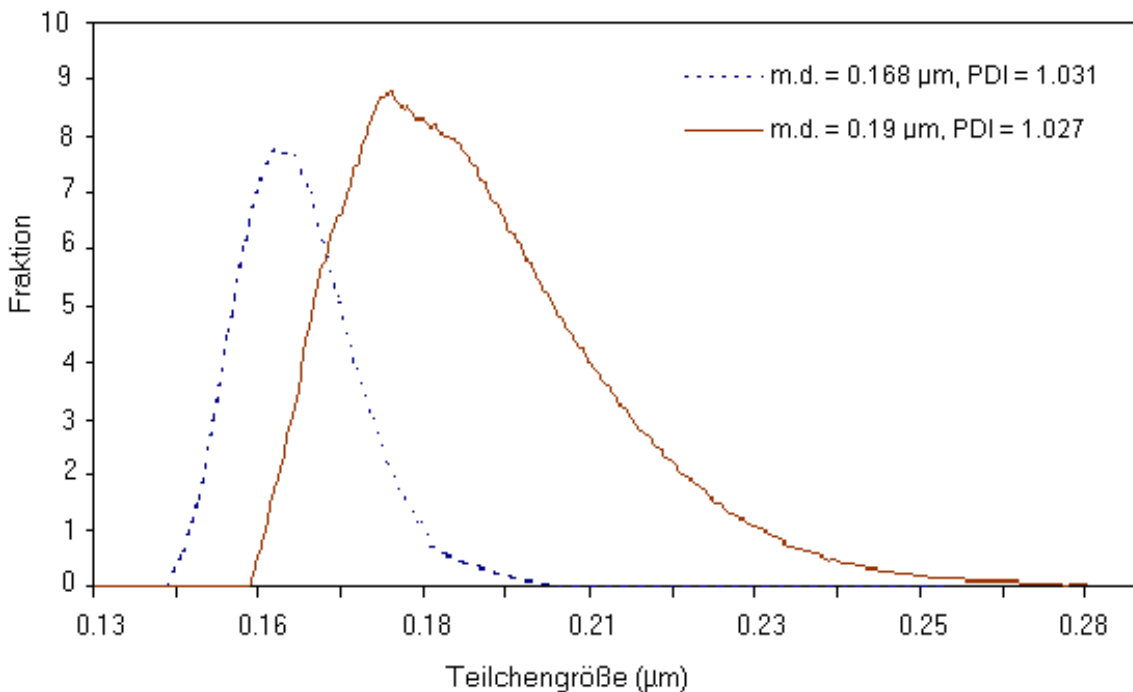


Abbildung 5.28 Die Teilchengrößenverteilung der Emulsions-Polymerisation der Systeme St/n-BA und St/n-BA/AN bei einer geregelten Dosier-

strategie und identischen Reaktionsbedingungen mittels DCP-Scheibenzentrifuge

im Hinblick auf die Eigenschaften der Monomere und das resultierte Latex.

5.4 Molmasseverteilung mittels GPC

Die Variation der Reaktionstemperatur bei der Polymerisation von Styrol und n-Butylacrylat im Semi-Batch-Betrieb verursacht eine Verschiebung der Molmasseverteilung, wie in der Abbildung 5.29 dargestellt ist.

Bei den Polymerisationen unter 80°C und 85°C Reaktionstemperatur sind während der ganzen Polymerisationsverläufe große Überschüsse an Monomeren vorhanden. Diese akkumulierten Monomere lassen die Polymerisationen im Bereich des Gel-Effekts enden, wobei die resultierenden Kettenlängen in diesem Bereich ziemlich groß sind. Diese Beobachtungen stimmen

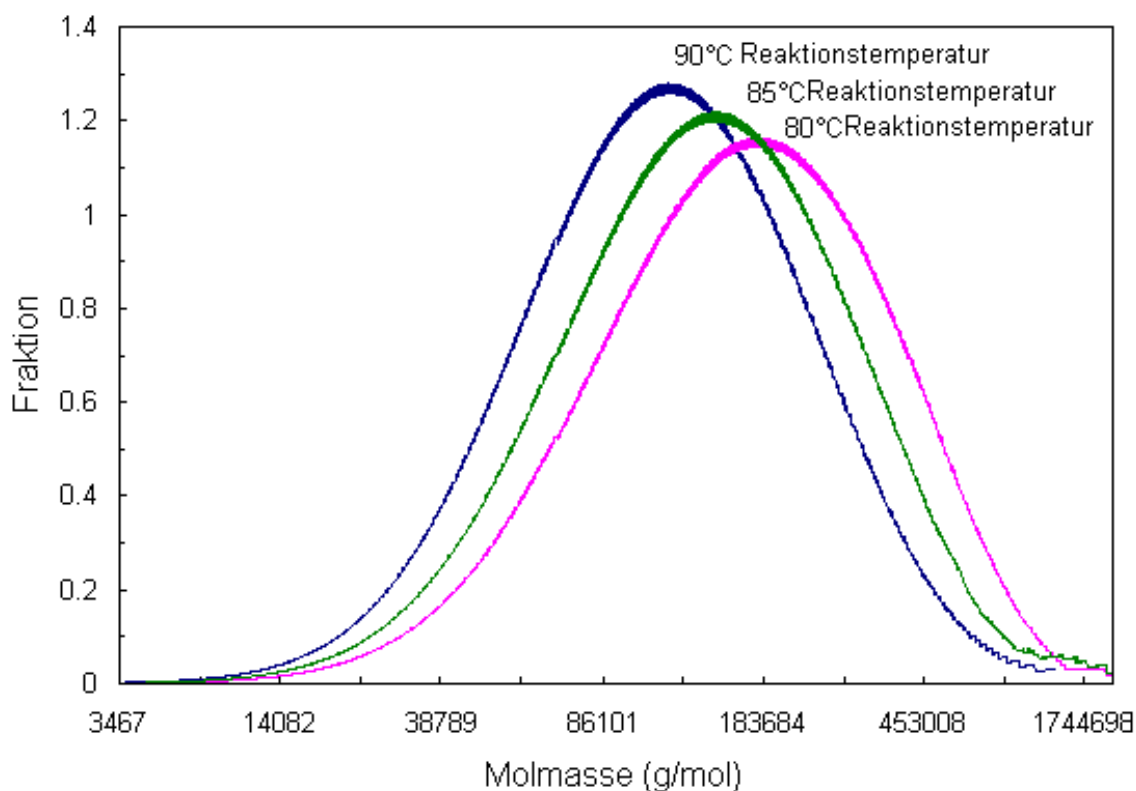


Abbildung 5.29 Molmasseverteilung bei der Variation der Reaktions-
Temperatur im Semi-Batch-Betrieb unter den gleichen
Reaktionsbedingungen.

mit der klassischen Modellvorstellung der freien radikalischen Polymerisation überein.

Bei der Variation der Dosierzeit von einer Stunde, zwei Stunden und drei Stunden wurden keine besonderen Merkmale, bzw. Einflüsse auf die Molmasse und ihre Verteilung festgestellt, wie in der Abbildung 5.30 gezeigt wurde.

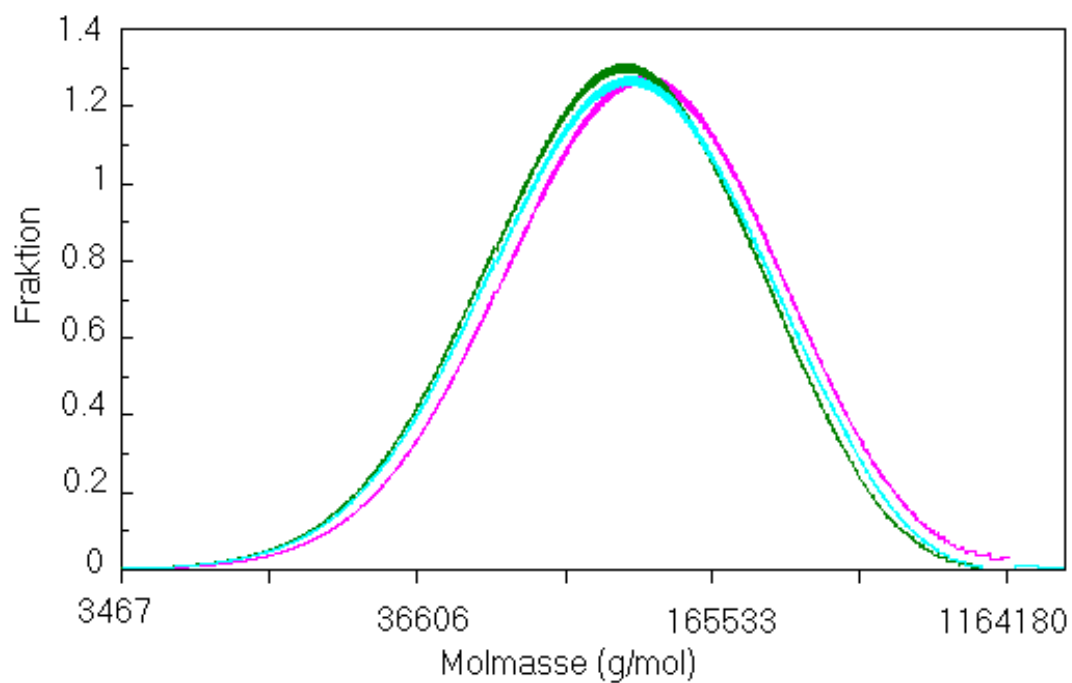


Abbildung 5.30 Molmasseverteilung bei der Variation der Dosierzeit von 1 h, 2 h und 3 h.

Die Veränderungen in der Molmasse mit der Monomierzusammensetzung sind in der folgenden Tabelle anhand einiger ausgewählter Daten aufgelistet.

Styrol/n-BA/AN	Molmasse (g/mol)	Polydis.
0/100	445000	2.60
20/80	211000	2.01
50/50	155000	1.84
80/20	246000	2.15
100/0	581000	2.64
40/40/20	343000	2.24
45/45/10	350000	2.6

6 Modellierung

Verschiedene physikalische und chemische Aspekte, wie z.B. Radikaleintritt, -austritt, -abbruch, die Monomerverteilung in den Phasen und der Geleffekt in den Latexteilchen, sind in diesem Modell berücksichtigt worden.

In der Semi-Batch-Polymerisation ändert sich das Reaktionsvolumen mit der Dosierung ständig. Daher muß bei der Massenbilanzgleichung die Dosiergeschwindigkeit des Monomers F_M in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ mit berücksichtigt werden.

$$\frac{d([M]_{1L} V_L)}{dt} = F_1 - V_{1L} \cdot R_{p1} \quad (6.1)$$

Wobei V_L das Volumen aller Latex-Teilchen im Reaktor $[M]_R$ die Monomerkonzentration in den Latex-Teilchen und R_p die Reaktionsgeschwindigkeit in $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$ angeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Monomere kann wie folgt beschrieben werden.

$$R_{p1} = K_1 \frac{n N [M]_{1p}}{N_A} \quad (6.2)$$

K_1 ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante für das Monomer (1), n die mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen, N die Anzahl der Latexteilchen, $[M]_p$ die Monomerkonzentration in der Polymerphase und N_A die Avogadro-Zahl.

Zusätzlich ist die Volumenveränderung des gesamten Emulsionsvolumen während der Polymerisation über die Veränderung der Volumenkontraktion der Latexteilchen, die von den Unterschieden der Dichten zwischen den eingefügten und den abreagierenden Monomeren entsteht, und über die Dosierstrom des Wassers zu ermitteln [37].

$$\begin{aligned} \frac{dV_R}{dt} = & F_M \cdot \frac{MW_M}{\rho_M} + F_{Wasser} \cdot \frac{MW_{Wasser}}{\rho_{Wasser}} - V_R [R_{p1} MW_1 (\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_p}) \\ & + R_{p2} MW_2 (\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_p}) + R_{p3} MW_3 (\frac{1}{\rho_3} - \frac{1}{\rho_p}) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Wobei MW_M die Molmasse des Monomeres, ρ_p , ρ_M die Dichte des Polymeres und des Monomeres und V_R das gesamten Latex-Volumen in dem Reaktor beschreiben.

In den meisten Untersuchungen ist die Monomerkonzentration entweder in der wäßrigen Phase [29] oder in der organischen Phase [30] bestimmt. Dabei wurde nur eine Phase untersucht und auf die zweite Phase zurückgeschlossen. Eine Beschreibung der Emulsionscopolymerisation hydrophiler Monomere, wie Acrylnitril, n-Butylacrylat und hydrophoben Monomeren, wie Styrol kann nur unter der Berücksichtigung der Verteilung der wasserlöslichen Monomere zwischen Wasser- und Latexphase, des Stoffüberganges von Monomertropfen zur Wasserphase und Latexteilchen sowie der chemischen Reaktionen in der Wasserphase und in den Latex-Teilchen erfolgen. Unter dieser Berücksichtigung kann die Konzentrationsänderung der Monomere und der Gesamtradikalkonzentrationsänderung in der wässrigen Phase pro Zeit wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[AN]_w}{dt} = & - k_{BA/AN,w} [AN]_w [n]_{BA,w} - k_{AN/AN,w} [AN]_w [n]_{AN,w} \\ & - k'_{AN,w} a_L (\frac{[AN]_w}{H_{AN}} - [AN]_L) \Phi_L \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\frac{d[S]_w}{dt} = - k'_{S,L} a_L (\frac{[S]_w}{H_{S,L}} - [S]_L) \Phi_L + k'_{S,M} a_M (\frac{[S]}{H_{S,M}} - [S]_w) \Phi_M \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[BA]_w}{dt} = & - k_{AN/BA,w} [BA]_w [n]_{AN,w} - k_{BA/BA,w} [BA]_w [n]_{BA,w} \\ & - k'_{BA,L} a_L \left(\frac{[BA]_w}{H_{BA,L}} - [BA]_L \right) \Phi_L \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[n]_w}{dt} = & 2 k_{Id} [I]_w - k_{BA,w} [n]_{BA,w}^2 - k_{AN,w} [n]_{AN,w}^2 \\ & - k_{BA/AN,w} [n]_{BA,w} [n]_{AN,w} - k'_{n,L} a_L [n]_w \Phi_L \end{aligned} \quad (6.7)$$

Wobei a_L die spezifischen Phasegrenzflächen der Latex-Teilchen, a_M die spezifischen Phasegrenzflächen der Monomertropfen, k' der Stoffdurchgangskoeffizient, Φ_M das Phasenverhältnis in Monomertropfen, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, H Henry-Verteilungskoeffizient, Φ_L das Phasenverhältnis in den Latex-Teilchen, $[n]$ die Radikalkonzentration und $[I]$ die Initiatorkonzentration beschreiben.

Das Phasenverhältnis in den Monomertropfen, sowie in den Latex-Teilchen können wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Phi_L = \frac{V_L}{V_W} \quad ; \quad \Phi_M = \frac{V_M}{V_W} \quad (6.8)$$

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Volumenänderung in den Latexphase kann man die Konzentrationsänderungen der einzelnen Monomere sowie der Radikale in den Latex-Teilchen beschreiben.

$$\begin{aligned} \frac{dv_L}{dt} = & V_R \left[R_{S,p} MW_S \left(\frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho_p} \right) + R_{AB,p} MW_{AB} \left(\frac{1}{\rho_{AB}} - \frac{1}{\rho_p} \right) \right. \\ & \left. + R_{AN,p} MW_{AN} \left(\frac{1}{\rho_{AN}} - \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[AN]_L}{dt} = & - k_{AN/AN,L} [AN]_L [n]_{AN} - k_{S/AN,L} [AN]_L [n]_S - k_{BA/AN,L} [AN]_L [n]_{BA} \\ & + k'_{AN,L} a_L \left(\frac{[AN]_w}{H_{AN}} - [AN]_L \right) - [AN]_L / \frac{dv_L}{dt} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[S]_L}{dt} = & - k_{S/S,L} [S]_L [n]_S - k_{AN/S,L} [S]_L [n]_{AN} - k_{BA/S,L} [S]_L [n]_{BA} \\ & + k'_{S,L} a_L \left(\frac{[S]_w}{H_{S,L}} - [S]_L \right) - [S]_L / \frac{dv_L}{dt} \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[BA]_L}{dt} = & - k_{BA/BA,L} [BA]_L [n]_{BA} - k_{S/BA,L} [BA]_L [n]_S - k_{AN/BA,L} [BA]_L [n]_{AN} \\ & + k'_{BA,L} a_L \left(\frac{[BA]_w}{H_{BA}} - [BA]_L \right) - [BA]_L / \frac{dv_L}{dt} \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[n]_{AN}}{dt} = & k'_{n,L} a_L [n]_{AN,w} - k_{AN,L} [n]_{AN}^2 - k_{AN/S,L} [n]_{AN} [S]_L - \\ & k_{AN/BA,L} [n]_{AN} [BA]_L + k_{S/AN,L} [n]_S [AN]_L + \\ & k_{BA/AN,L} [n]_{BA} [AN]_L - k_{AN/BA,L} [n]_{AN} [n]_{BA} - \\ & k_{AN/s,L} [n]_{AN} [n]_s - [n]_{AN} / \frac{dv}{dt} \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[n]_{BA}}{dt} = & k'_{n,L} a_L [n]_{BA,w} - k_{BA,L} [n]_{BA}^2 - k_{BA/S,L} [n]_{BA} [S]_L - \\ & k_{BA/AN,L} [n]_{BA} [AN]_L + k_{S/BA,L} [n]_S [BA]_L + \\ & k_{AN/BA,L} [n]_{AN} [BA]_L - k_{BA/AN,L} [n]_{AN} [n]_{BA} - \\ & k_{BA/s,L} [n]_{BA} [n]_s - [n]_{BA} / \frac{dv}{dt} \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[n]_S}{dt} = & - k_{S,L} [n]_S^2 - k_{S/BA,L} [n]_S [BA]_L \\ & - k_{S/AN,L} [n]_S [AN]_L + k_{S/BA,L} [n]_{BA} [S]_L \\ & + k_{AN/S,L} [n]_{AN} [S]_L - k_{S/AN,L} [n]_{AN} [n]_S \\ & - k_{S/BA,L} [n]_{BA} [n]_S - [n]_S / \frac{dv}{dt} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Bei einer Berücksichtigung des Effektivitätsfaktor f des Initiatorzerfalls und der Initiatordosierung

kann die Änderung der Initiatorkonzentration wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{d[I]}{dt} = - k_d \cdot f \cdot [I] + \frac{F_I}{V_E} \quad (6.16)$$

k_d beschreibt die Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall.

Zusätzlich kann die mittlere Radikalanzahl pro Latexteilchen nach den Berechnungen von Brooks und Li [102] wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = - k_0 + \sigma + \frac{2(2\sigma + k_o)}{2\sigma + k_o + (\frac{k_t}{V_{Lt} N_A})} \cdot \frac{k_t}{V_{Lt} \cdot N_A} \cdot \bar{n}^2 \quad (6.17)$$

σ , k_o und k_t beschreiben den Radikaleintritt, den Radikalaustritt und den Radikalabbruch.

Mit der Annahme, dass die Radikale in der wässrigen Phase durch Initiatorzerfall entsteht und durch Anlagerung von Monomermoleküle in der wässrigen Phase wächst, bis eine kritische Länge z erreicht ist, die irreversibel in das Latexpartikel eintreten und in der wässrigen Phase abbrechen, kann die Radikaleintrittsgeschwindigkeit nach [53] angegeben werden.

$$\sigma = \frac{2 k_d [I] N_A V_w}{N_L} \left[\frac{2\sqrt{k_d [I] k_{t,w}}}{k_{p,w} [M]_w} + 1 \right]^{1-z} \quad (6.18)$$

Die Radikal-desorptionsgeschwindigkeit kann wie folgt beschrieben werden.

$$k_o = k' [M]_L \frac{\alpha}{\alpha + 4 K_p [M]_L} \quad (6.19)$$

$[M]_L$ beschreibt die Monomerkonzentration in dem Latexteilchen und k' die Radikalübertragungsgeschwindigkeit. α ließ sich wie folgt bestimmen.

$$\alpha = \frac{3D_w [M]_w}{r_{Lt}^2 [M]_L} \quad (6.20)$$

Wobei D_w die Diffusionskoeffizienten der Radikale im Wasser und r_L den Radius des Latexteilchen beschreiben.

Aus zwei Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten ohne Diffusionskontrolle k_{p0} und mit Diffusionskontrolle k_{pvf} kann die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{1}{k_{pvf}} \quad (6.21)$$

Die diffusionsabhängige Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_{pvf} ergibt sich durch folgende Gleichung.

$$k_{pvf} = \frac{3.4 \cdot 10^{15} D_w}{3\sqrt{[M]_o}} \quad (6.22)$$

$[M]_o$ beschreibt die Konzentration des reinen Monomers. Die Diffusionskonstante D_w des Monomeres läßt sich aus dem freien Volumen des mit Monomer aufgequollenen Polymerteilchen und dem Reibungskoeffizienten ζ_m bestimmen.

$$\zeta_m = (\zeta_s)_{vp} e^{\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_p}\right)} \quad (6.23)$$

Wobei $(\zeta_s)_{vfp}$ beschreibt den Reibungskoeffizienten bei Reaktionstemperatur und v_{fp} das freie Volumen des Polymeres.

$$D_m = \frac{k T}{\zeta_m} \quad (6.24)$$

Mit Hilfe des Umsatzes X und des Volumenkontraktionsfaktors ϵ lässt sich das freie Volumen des mit Monomer gequollenen Polymerteilchen bestimmen.

$$v_f = v_{fm} \cdot \frac{1-X}{1-\epsilon X} + \left(1 - \frac{1-X}{1-\epsilon X}\right) \cdot v_{fp} \quad (6.25)$$

Im Bereich des Gel-Effektes kommt es zur Verringerung der Radikalabbruchgeschwindigkeit. Der Glaseffekt ist durch eine Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit bekannt. Der Geleffekt wurde mit einer Änderung der Konzentration an wachsenden Radikalen erklärt [38, 44]. Andere sind davon ausgegangen, dass die Polymerradikale im Bereich des Gelpunktes verhakt, dabei steigt die Viskosität an [52]. Nach Soh und Sundberg [103] wurde die Abbruchkonstante k_t durch Unterteilung der Polymerisationsverlauf in vier Bereichen berechnet. Der erste Bereich bestimmt die Abbruchgeschwindigkeitskonstante bei niedrigen Umsätzen, wie die Abbruchgeschwindigkeitskonstante ohne Diffusionsbeschränkungen k_{t0} .

$$k_t = k_{t0} \quad (6.26)$$

Der zweite Bereich der Polymerisation, wo der Umsatz in seinem mittleren Bereich ist, kann unter Berücksichtigung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante unter Diffusionskontrolle k_{tvz} berechnet werden.

$$k_t = k_{tvz} \cdot Z \quad (6.27)$$

Die Abbruchgeschwindigkeitskonstante unter diffusionskontrollierten Bedingungen k_{tvz} kann unter Berücksichtigung des freien Polymervolumen als Funktion des Umsatzes bestimmt werden.

$$k_{tvf} = \frac{k_{t0}}{Z|_{v_f = v_{fxc}}} e^{\frac{1}{v_{fxc}} - \frac{1}{v_f}} \quad (6.28)$$

v_f beschreibt das freie Volumen der Monomere und des Polymeres und v_{fxc} beschreibt das freie Volumen im Latexteilchen beim Geleffektseintritt, wobei Z ein dimensionsloser Parameter ist und nach der folgenden Gleichung bestimmt werden kann.

$$Z = 1 - \exp \left[-1.8 (x_c k_{tr-m}) - 1.25 \left(\frac{x_c \sqrt{R_i K_{tvz}}}{k_p [M]} \right) \sqrt{Z} \right] \quad (6.29)$$

Wobei k_{tr-m} die Kettenübertragungskonstante zum Monomer und x_c der kritische Polymerisationsgrad bei der Verwicklung der Moleküle in einem Polymer/Monomer-System beschreibt.

$$x_c = \frac{x_{c0}}{1 - \phi_m} \quad (6.30)$$

x_{c0} beschreibt den kritischen Polymerisationsgrad bei der Verwicklung der Moleküle im reinen Polymer und ϕ_m ist der Monomeranteil in den Latexteilchen.

Im weiteren Bereichen III und IV der Polymerisationen bzw. bei höheren Umsätzen ist die Abbruchgeschwindigkeitskonstante von der Kettenlänge der Polymermoleküle abhängig. Wenn in dem IV. Bereich der Polymerisation die Reaktionstemperatur unter der Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt, wird der Glaseffekt auftreten. Dabei kann die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t nach Soong [64] bestimmt werden. Da wurde der Gel- und Glaseffekt mit einer kleinen Zahl an Parametern ohne Verwendung unterschiedlicher Reaktionsintervalle über den gesamten Umsatzbereich vollständig beschrieben. Dabei wurde der Einfluss der Kettenbeweglichkeit, der Temperatur, der Molmasse der diffundierenden Teilchen und der Zusammensetzung des Mediums mitberücksichtigt.

Dabei wurde in einem System mit der Radikalkonzentration $[n]$ eine örtlich fixierte Radikalkette betrachtet. Diese Radikalkette kann mit einem anderen Radikal reagieren, das nahe liegt. Falls der Abstand zwischen den Radikalen kleiner als r_m ist, erfolgt dann die Abbruchreaktion sonst ohne Berücksichtigung der Abbruchkonstante bei Diffusionskontrolle. Ist aber der Abstand der zwei Radikalen größer als r_D , dann findet die Annäherung eines zweiten Radikals durch Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz und durch Wachstumsreaktionen statt.

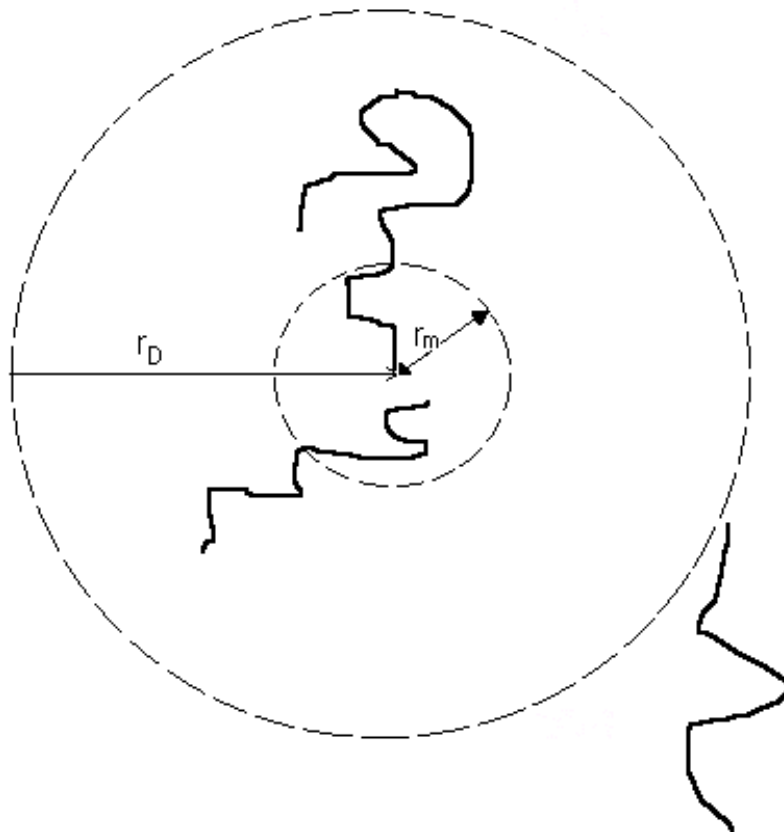


Abbildung 6.1 Schematische Darstellung zur Beschreibung des Abbruchprozesses nach Soong

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{k_{tvf}} \quad (6.31)$$

Wobei k_{t0} die Abbruchgeschwindigkeitskonstante ohne Diffusionskontrolle und k_{tvf} bei Diffusionskontrolle ist. Die Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_{tvf} kann dadurch beschrieben werden.

$$k_{tvf} = \frac{r_m^2 [n]}{3 D_o f(x)} \quad (6.32)$$

Wobei D die Diffusionskonstante beschreibt, die mit $f(x)$ eine Funktion des Umsatzes darstellt. Die Radikalkonzentration $[n]$ wird durch das nullte Moment λ_o ersetzt. Unter Berücksichtigung des Konzeptes des freien Volumens kann der Ausdruck für den Diffusionskoeffizient, der vom Umsatz abhängig ist, wie folgt ausgedrückt werden.

$$\log \frac{D}{D_o} = \frac{\phi_M}{U(T) + V(T) \phi_M} \quad (6.33)$$

U und V sind Funktionen der Temperatur. Bei einem Volumenbruch ϕ ist der Diffusionskoeffizient D_o nahe Null. Damit kann zum folgenden Ausdruck kommen.

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t,o}(T)} + \theta_t(T, I_o) \frac{\lambda_o}{\exp\left[\frac{(\phi)_M}{U(T) + V(T)\phi_M}\right]} \quad (6.34)$$

7 Zusammenfassung

Grundlegende reaktionskinetische Aspekte sind für die Copolymerisation von Monomeren mit differierenden funktionellen Gruppen von großer Bedeutung. Um bestimmte Produkteigenschaften gezielt einstellen zu können. In der Vorliegenden Arbeit sind vor allen Produkteigenschaften des Polymerlatex vom Interesse, wie eine hydrophile und funktionelle Oberfläche der Latexteilchen aber auch Filmeigenschaften wie die mechanische Festigkeit. Da sind, für die mechanische Festigkeit des Polymerfilms, mit zunehmender Masse, hydrophile oder funktionelle Oberflächen der Latex-Teilchen erforderlich.

In einer Emulsionspolymerisation liegen meist drei Phasen, in denen das Monomer verteilt wird, im Gleichgewicht nebeneinander vor. Daher müssen bei einer Copolymerisation die unterschiedlichen Verhältnisse der Monomerkonzentrationen und die Konzentrationen der Substanzen in den einzelnen Phasen berücksichtigt werden. Wenn ein Monomer stärker wasserlöslich ist oder wenn das Polymer die Phasen-Verteilung beeinflusst, dann entspricht das Massenverhältnis tatsächlich der Monomere im Latexteilchen nicht mehr dem eingesetzten Massenverhältnis der Monomere.

Die Verhältnisse der Wasserlöslichkeit von n-Butylacrylat und der relativ großen Wasserlöslichkeit von Acrylnitril sind in bisherigen Ansätzen, wie der Smith/Ewart-Theorie mit den verschiedenen Erweiterungen zahlreicher Autoren, nur unvollständig beschrieben. Diese vernachlässigen die Reaktionen in der wässrigen Phase und die Stoffübergänge zwischen den Monomertropfen, der wässrigen Phase und den Latex-Teilchen.

Während der Polymerisation ist das wasserunlösliche Monomer Styrol in der Monomerphase und der Polymerphase des Reaktionssystems gelöst. Dagegen werden die wasserlöslichen Monomeren n-Butylacrylat und Acrylnitril nicht nur in der Monomer- und Polymerphase, sondern auch in der Wasserphase verteilt. Diese Verteilungsgleichgewichte der Monomere können in der Dispersion den Verlauf der Polymerisation entscheidend beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Copolymerisation von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylnitril in Emulsion experimentell untersucht und in einem neuen Modell vorgestellt. Dabei wurde auf ein Modell von Brooks und Li zurückgegriffen, das neben den Materialbilanzen für die einzelnen Phasen die zeitabhängige Lösung der Radikalbilanz enthält und die Rekursionsformel der Populationsbilanz aus der Smith-Ewert-Theorie ersetzt. Zudem berücksichtigt das Modell die Verteilung der wasserlöslichen Monomere zwischen Wasser- und Latexphase, den Stoffübergang von Monomertropfen zu Wasserphase und Latexteilchen, die chemischen Reaktionen in der Wasserphase und in den Latex-Teilchen, die Veränderung der kinetischen Parameter der Wachstums- und der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten, die infolge der Diffusionshemmung in den Latex-Teilchen auftreten, Dieser Gel- und Glaseffekt wird nach der Theorie von Soong beschrieben.

In dieser Arbeit wurde sowohl die Semi-Batch-Fahrweise, als auch die Batch-Fahrweise untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist eine Verkürzung der Dosierzeit beim Semi-Batch-Prozess, so dass die Reaktorkapazität maximiert werden kann.

Diese Verkürzung der Dosierzeit erfolgt durch die Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit der Monomere und muss die sicherheitstechnischen Aspekte berücksichtigen, ohne eine Veränderung der chemischen und morphologischen Zusammensetzung des Polymers.

Die Bestimmung des Reaktionsverlaufes durch den Einsatz von verschiedenen Analysetechniken und der Aufbau einer Polymerisationsanlage sind allein eine Herausforderung und stellen einen zusätzlichen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Dazu zählt neben dem Aufbau einer Polymerisationsanlage die Aufstellung eines Steuerungsprogramm mit Test-Point zur on-line Reaktionsverfolgung.

Anhand des freigesetzten Wärmestroms kann ein Rückschluss auf die Reaktivität der Emulsion oder genauer auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit gemacht werden.

Eine separate Bestimmung der Monomerumsätze sowie der Restmonomerkonzentrationen während der Reaktion wurde mittels gaschromatographischer Analyse zur Überprüfung der ausgewerteten kalorischen Daten durchgeführt.

Die Aussagekraft der experimentell ermittelten Ergebnisse wurde auch durch die Reproduktion der Wärmestrom-Kurven wiederum bestätigt, so dass die Reaktionsanlage mit dem Glas-

Reaktor als eine zufriedene Analyse­methode für die kinetische Untersuchung der Emulsions-Polymerisation eingesetzt werden kann.

Bei einer Änderung der Grundrezeptur und der Reaktionsführung wurden zahlreiche Versuche im Semi-Batch-Betrieb durchgeführt. Dabei wurde grundsätzlich mit den relativ kurzen Dosierzeiten gefahren, um den Reaktionsverlauf deutlicher zu beobachten. Mit den kurzen Dosierzeiten und den Reaktionsbedingungen ist der Vergleich mit ähnlichen Systemen von anderen Arbeiten schwierig geworden. Da die vorigen Arbeiten ihre kinetischen Untersuchungen grundsätzlich mit längeren Dosierzeiten gefahren haben, wie es in der Literatur zu finden ist.

Die untersuchten Einflussfaktoren, wie die Dosiergeschwindigkeit, die Zusammensetzung des Monomerzulaufs, die Reaktionstemperatur, die Emulgatorkonzentration, die Initiatorkonzentration, die Saat-Menge, die Rührdrehzahl, und der Monomergehalt, können die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Semi-Batch-Emulsionspolymerisation unterschiedlich beeinflussen. Einen sehr großen Einfluss auf den Verlauf des Wärmestroms übt die Zusammensetzung des Monomerzulaufs aus. Es zeigt sich, dass die Erhöhung des Styrol-Anteils in der Monomer-mischung eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Dosierung verursacht, die zur Akkumulation der Monomere führt. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem höheren n-Butylacrylat-Anteil von Anfang an von der Dosiergeschwindigkeit abhängig. Anders hat Sun beim System Styrol/BMA festgestellt, dass die Erhöhung des BMA-Anteils eine Verlängerung der Inhibierungsphase zu Beginn der Dosierung im Semi-Batch-Betrieb bedeutet.

Zusätzlich steigt die Viskosität bei der fortgeschrittenen Polymerisation mit höheren n-Butylacrylat-Anteil an, und die Polymerisationsgeschwindigkeit lässt nach. Dabei werden Monomere akkumuliert. In diesem Stadium der Polymerisation ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von der Diffusion der Monomere und der Polymerkette abhängig. Anders ist dies bei der Polymerisation mit einem Acrylnitril-Anteil. Da verläuft die Polymerisation am Anfang der Dosierung mit einer Inhibierungsphase, vergrößert sich der Acrylnitril-Anteil gegenüber Styrol und n-Butylacrylat dauert die Inhibierungsphase entsprechend länger an.

Im allgemeinen können die Eigenschaften der einzelnen Monomere in dem Comonomerengemisch und die Polymereigenschaften die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflussen. So

kann zum Beispiel die Löslichkeitseigenschaft des Monomers und deren Verteilung unter den verschiedenen Phasen die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen. Und die Viskosität des Polymers kann die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, weil die Diffusion von Monomeren und Polymerketten aufgrund großer Viskositätsänderungen sehr stark beeinflusst wird.

Desweiteren kann die schnellere Dosiergeschwindigkeit vor dem Auftreten der Teilchenwachstumsperiode eine Absenkung der Viskosität im Latexteilchen verursachen, die durch die Zunahme der Monomerkonzentration im Latexteilchen entsteht. Demzufolge kann die Abbruchkonstante erhöht werden und entsprechend die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden.

Ebenfalls spielt die Dauer des Dosierens der Monomeren im Verlauf der Semi-Batch-Emulsionspolymerisation eine sehr bedeutende Rolle. So kann die Verkürzung der Dosierzeit ohne weiteres eine Akkumulation von Monomeren, die zu einer heftigen Abreaktion dieser Monomere führen kann, verursachen. Deshalb wurden neue Dosierregelungen im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, die möglichst solche Probleme im Laufe der Polymerisation beheben oder zumindest verringern können. Danach folgen die Dosiergeschwindigkeiten nahezu den Reaktionsgeschwindigkeiten und berücksichtigen die sicherheitstechnischen Aspekte der Reaktion, so dass das thermische Durchgehen des Reaktors bei den kritischen Punkten der Reaktion verhindert werden kann.

Das vorgestellte beschriebene Modell bietet eine sehr gute Grundlage für die Entwicklung der sehr komplizierteren Modellierung der Emulsionspolymerisation, die Monomere mit unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten enthalten und den Gel- und Glaseffekt bei höheren Umsätzen berücksichtigt.

Zur Auswertung dieses vorgestellten Modells ist die Ermittlung der kinetischen Konstanten, wie z. B. die Verteilungskoeffizienten der drei Monomeren in der drei Phasen, notwendig.

8 Anhang

8.1 Thermodynamische Betrachtung der Emulsion-Polymerisation

Bei der Beschreibung der Monomerverteilung in der Emulsion werden während der Polymerisation nur Gleichgewichtszustände betrachtet. Die Austauschflächen sind durch die feine Partikelverteilung der Monomere sehr groß, so dass das Verteilungsgleichgewicht sehr schnell eingestellt wird.

Normalerweise liegen am Start der Reaktion eine Monomer- und eine Wasserphase vor. Während der Polymerisation entsteht eine zusätzliche Polymerphase. Bei unmischbaren Copolymeren kann sich zusätzlich die Polymerphase entmischen, was zu Vier- oder Fünf-Phasensystemen führt.

Die ersten thermodynamischen Betrachtungen basierende quantitative Beschreibung des Verteilungsgleichgewichts in einem Polymerlatex wurde, 1954 von Morton veröffentlicht [41]. Danach kann das Gleichgewicht durch zwei konkurrierende Vorgänge beschrieben werden. Zum einen wird beim Lösen der Monomere im Polymer Mischungsenergie frei. Zum anderen wird Energie verbraucht, um die vergrößerte Grenzfläche zwischen dem Latex und dem Wasser zu stabilisieren. Die Mischungsenergie $\Delta\mu_m$ kann mit der Floy-Huggins-Beziehung und der Grenzflächenenergie $\Delta\mu_s$ ausgedrückt werden.

$$\Delta\mu_s + \Delta\mu_m = 0 \quad (8.1)$$

$$\frac{\Delta\mu_m}{R T} = \ln(1-\Phi) + \Phi_p + \chi \Phi_p^2 \quad (8.2)$$

Wobei Φ den Zusammenhang zwischen dem Monomerverhältnis innerhalb der Teilchen zu den Copolymer und Φ_p den Phasenanteil des Polymers beschreiben. χ ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter.

$$\Delta\mu_s = \frac{2V_m \gamma}{r} \quad (8.3)$$

V_m ist das Molvolumen der gelösten Monomere, r der Radius der Latexteilchen vor der Quellung und γ die Grenzflächenspannung zwischen Latexteilchen und Wasserphase. Dabei sinkt der Anteil des Lösungsmittels an der Latexphase mit steigender Grenzflächenspannung γ oder mit steigendem Wechselwirkungsparameter χ .

Bei kleinen Teilchen nimmt die Grenzfläche beim Quellen stärker mehr zu als bei großen Teilchen. Daher ist die Grenzflächenenergie bei gleicher Volumenaufnahme für kleine Teilchen höher als für große Teilchen. Durch die gegenläufigen Effekte des Energieverlustes durch den Aufbau der Grenzfläche und des Energiegewinnes durch das Lösen des Polymers hat aber auch der Wechselwirkungsparameter einen Einfluß auf das Gleichgewicht. Daher wird das Polymer mit einem Monomer stärker gequollen, der eine niedrigere Grenzflächenspannung γ , weil dann die Energie zum Aufbau der Grenzfläche herabgesetzt wird. Bei großen Latex-Teilchen bestimmen die Lösungsseigenschaften das Quellverhalten.

Während einer Polymerisation kann sich der Monomeranteil am Latexteilchen verändern, wie die Quellungsuntersuchungen zeigen. Die konstante Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Periode der Polymerisation bei gleichbleibenden Wachstumskonstanten und mittleren Radikalzahlen zeigt eine konstante Monomerkonzentration im Latexteilchen. Die Erklärung dieser Beobachtung kann durch zwei gegenläufige Effekte erfolgen. Zum einen wächst der Radius der Teilchen an. Entsprechend sollte der Phasenanteil des Monomers genauso anwachsen. Im Gegensatz nimmt aber der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Emulgator ab, weil die Menge des Emulgators konstant bleibt. Damit steigt die Grenzflächenspannung und der Phasenanteil des Monomers wird geringer. Diese zwei Effekte verursachen einen annähernd gleichbleibenden Monomeranteil in der Latexphase.

In einer Emulsionspolymerisation liegen meist drei Phasen, in denen das Monomer verteilt wird, im Gleichgewicht nebeneinander vor. Daher müssen bei einer Copolymerisation die unterschiedlichen Verhältnisse der Monomerkonzentration und die Konzentration der Substanzen in den einzelnen Phasen berücksichtigt werden, wenn ein Monomer wasserlöslich ist

oder wenn das Polymer die Verteilung beeinflusst. Dann entspricht das Massenverhältnis der Monomere im Latexteilchen nicht mehr dem tatsächlich eingesetzten Massenverhältnis der Monomere. Daher ist die Emulsionspolymerisation mit der Massepolymerisation nicht vergleichbar.

Das Verteilungsmodell basiert auf thermodynamischen Grundlagen und dem Gleichgewichtszustand des Stoffsystems. Im Gleichgewicht ist das chemische Potential eines Stoffes in jeder Phase gleich groß. Das chemische Potential kann damit zur thermodynamischen Betrachtung der Monomerverteilung herangezogen werden.

Die Monomere verteilen sich in den folgenden Phasen:

1) in der Monomerphase, in der Monomere und sehr wenig Wasser gelöst sind, kann der Allgemeine Ausdruck für die chemische Potential der Monomere in den Tröpfchen mit der Annahme, dass gegenseitige Wechselwirkung zwischen den Komponenten auftritt, wie folgt beschrieben werden:

$$\mu_i^M = \mu_{oi}^M + RT \left[\ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{MW_1}{MW_2}\right) \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_2^2 \right] + \frac{2 V_{mi} \gamma}{r} \quad (8.4)$$

Wobei Φ_i der Phasenanteil, MW_i Molmasse, χ_{12} Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und V_{mi} Molvolumen den Komponenten i beschreiben. Der Radius r der Monomertröpfchen ist in dieser Phase so groß, dass der Einfluß der Oberfläche vernachlässigbar ist. Daher kann der letzte Term vernachlässigt werden.

2) die Wasserphase, in der sich hauptsächlich Wasser und wenig Monomer befinden.

Im allgemeinen ist der Beitrag der Emulgatorkonzentration bei der Copolymerisation von wasserlöslichen Monomeren wie Styrol mit mehr wasserlöslichen Monomeren wie Acrylnitril nicht zu vernachlässigen, weil die Emulgatorkonzentration die Löslichkeitseffekte verstärkt. Daher es ist geeigneter anzunehmen, dass die in der Standard Potential als Funktion der Emulgatorkonzentration für die wasserlösliche Monomere ist.

$$\mu_o^w = f [Emulgator] \quad (8.5)$$

Bei dem System AN/St ist der Volumenanteil von Styrol in der Wasserphase sehr niedrig. Dabei gilt ($\Phi_s = 0$).

Der Ausdruck des chemischen Potentials ist:

$$\mu_s^w = \mu_{os}^w + RT \ln \Phi_s \quad (8.6)$$

$$\mu_{AN}^w = \mu_{oAN}^w + RT \left[\ln \Phi_{AN} + \left(1 - \frac{MW_{AN}}{MW_w} \right) \Phi_w + MW_{AN} \chi_{AN} \Phi_w^2 \right] \quad (8.7)$$

χ_{AN} Acrylnitril / Wasser Wechselwirkungsparameter. In dieser Phase ist eine Berücksichtigung der Oberfläche nicht notwendig.

3) die Polymerphase, die hauptsächlich Monomere und Polymer neben einer sehr geringen Wassermenge enthält.

Für drei Komponenten Systeme ist die freie Mischungsenergie wie folgt beschrieben:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \left[\sum_i \frac{\Phi_i}{m_i} \ln \Phi_i + \sum_{i \neq j} \chi_{ij} \Phi_i \Phi_j \right] \sum_i n_i MW_i \quad (8.8)$$

Die Differenzierung mit einer Berücksichtigung der Zahl der Monomermoleküle n_i ergibt den Mischungsbeitrag des chemischen Potentials. Wobei Φ die Phasenanteile und j die übrigen Komponenten der Phase beschreiben.

$$\begin{aligned} \mu_1^p = \mu_{o1}^p + RT \left[\ln \Phi_1 + (1 - \Phi_1) - \Phi_2 \frac{MW_1}{MW_2} - \Phi_p \frac{MW_1}{MW_p} + \right. \\ \left. (\chi_{12} \Phi_2 + \chi_{1p} \Phi_p) (\Phi_2 + \Phi_p) - \chi_{2p} \frac{MW_1}{MW_2} \Phi_2 \Phi_p \right] + \frac{2 V_{ml} \gamma}{r_o} \end{aligned} \quad (8.9)$$

V beschreibt das Molvolumen und r_o den Radius der ungeschwollenen Teilchen [54].

Zusätzlich kann nach Guillot [55] der Wechselwirkungsparameter für die Monomere als nahezu null angesetzt werden, weil die Monomere für sich selbst gute Lösungsmittel sind. Die Wechselwirkung mit dem Copolymer kann als Volumenmittel der Homopolymerwechselwirkung berechnet werden. Die Gleichung für die wasserlösliche Substanz (Acrylnitril) in der Wasserphase wird um die Ausdrücke reduziert, die den Phasenanteil von Styrol enthalten, weil dessen Anteil an der Wasserphase nahezu null ist.

Einen Überblick über die Möglichkeiten und Fehler der thermodynamischen Beschreibung geben Ugelstad [56] und Maxwell [57]. Sie weisen insbesondere auf die fragwürdige Anwendung der Flory-Huggins-Theorie für die Monomer- und die Wasserphase hin. Die Flory-Theorie ist nicht für kugelförmige Einzelmoleküle geprüft, denn sie wurde für langkettige Polymere entwickelt.

Der Wechselwirkungsparameter ist sowohl von der Temperatur als auch bei hohen Polymeranteilen vom Volumenanteil des Polymers abhängig. Zusätzlich entsteht bei der Beschreibung der Grenzflächenspannung an der Partikelgrenzfläche ein Fehler. Diese wird von der Krümmung der Oberfläche und von der Zusammensetzung der Emulsion beeinflusst. Während der Reaktion verändert sich die Grenzflächenspannung mit dem Polymer-Anteil, der Monomerzusammensetzung, der Emulgatorbelegung der Oberfläche und durch Adsorption oberflächenaktiver Oligomere und Polymere.

8.2 * Verwendete Analysengeräte

Gerät	Hersteller	zur Bestimmung
Glasreaktor		Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit
Gelpermeationschromatographie	Firma Knauer	mittlere Molmasse, Molmassenverteilung
Scheibenzentrifuge	Brookhaven DCP	mittlere Teilchengröße Teilchengrößenverteilung
Gaschromatographie	Chrompack	Comonomerkonzentration, Umsatz

Glasreaktor

Doppelmantel Glasreaktor Volumen 1 Liter

Temperaturfühler Pt-100 (Genauigkeit von $\pm 0.03 + 0.005 * |t|$)

Rührmotor Umdrehung von 50-2000 U/min, Eurostar power digi-visc, IKA Labortechnik

Magnetrührer mit einer Umdrehung von 50-1000 U/min, Midi MR1, IKA Labortechnik

Umwälzthermostat der Firma Julabo

Magnet-Membranpumpe von proMinent gamma G-Reihe

Präzisionswaage

Personal-Rechner

Software TestpointTM Version: 2.0, DelphiTM Version 1.0

Gelpermeationschromatographie

Eltionsmittelpumpe, Injektionsventil (100 μ L Injektionsschleife) und Degasser

UV Detektor: $F_{UV}(C) = (6.88 \pm 0.14) c + 2.27 \pm 0.49$, $R^2 = 0.996$

RI-Detektor: $F_{RI}(C) = (9.90 \pm 0.01) c + 0.38 \pm 0.26$, $R^2 = 0.998$

Emulsionspolymerisation

GPC-Säulen der Firma PSS, Mainz

Thormstat Julabo F30-C

Scheibenzentrifuge

Scheibe: PMMA, Radius von 5.0609 cm, Spaltbreite von 0.6411 cm

Gaschromatographie

Gaschromatograph Chrompack CP-9003, Detektor, Injektor und Säule von der Firma WGA
(SB-11 für FFAP, Durchmesser 320 μm , Länge 30 m, Filmdicke 0.5 μm)

Autosampler Chrompack CP-9010

Wasserstoffgenerator: Whatman 75-34-220

Auswertoftware: Maitre Chromatography Data System

8.3 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Molmasse g/mol	Gefahrenklasse	Sicherheitsratschläge
Styrol	10415	R 10-20-36/38	S 23.2
n-Butylacrylat	12817	R 10-36/37/38-43	S 9
Acrylnitril		R 23/24/25	S 53-45
Kaliumperoxodisulfat	27033	R 8-22-36/37/38-42/43	S 22-24-26-37
Natriumdodecylbenzolsulfonat		--	S 25-26
Natronlauge	12817	R 35	S 26-36/37/39-45
Tetrahydrofuran	7211	R 11-18-36/37	S 16-29-33
Hydrochinon	11011	R 20/22	S 24/25-39
Methanol	3204	R 11-22/24/25-39	S 7-16-36/37-45
Toluol	9214	R 11-20	S 16-25-29-33

8.4 Allgemeine Rezeptur

Die Emulsionspolymerisation im Semi-Batch-Betrieb wurde nach der folgende Verfahren durchgeführt.

- 1- Eine bestimmte Wasser-Menge und Puffer wurde in das Reaktor hineingefügt und ca. Halbe Stunde mit Schutzgas begast.
- 2- Eine definierte Menge von Saaten, Comonomer-Anteil und Emulgator wurde ebenfalls als Vorlage bei Zimmertemperatur in das Reaktor eingespritzt.
- 3- Kurz vor dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurde Ein Anteil von den Initiator, der im Wasser gelöst ist, in das Reaktor eingespritzt.
- 4- Sobald der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht ist, wurde die Dosierung der Zuläufe, die das Comonomergemisch, Emulgator und Initiator eingeschaltet
- 5- Nach der Beendigung der Dosierung wurde die Regelung der Reaktionstemperatur eine Stunde gehalten
- 6- Danach wurde die Reaktionsmasse auf die Raumtemperatur gebracht.

Zwischenzeitig wurde Proben zur Umsatzbestimmung mittels GC entnommen und gleich vorbereitet, so dass die Bestimmung fehlerfrei verlaufen sollte.

8.5 Symbolverzeichnis

a	Dimensionsloser Parameter der Radikalabsorption	--
a	Geometrische mittlere Länge einer Monomereinheit	--
A	Wärmeaustauschfläche	m^2
$area$	Peakfläche bei der GC-Analyse	--
b	Parameter der GC Kalibrierfunktion	--
C	Wärmekapazität	J/K
c_w	Konzentration der freien Radikale in der Wasserphase	mol/l
c_p	Spezifische Wärmekapazität der Reaktionsmischung	J/K
c_p	Konzentration der freien Radikale in den Latex-Teilchen	mol/l
D_p	Diffusionskoeffizient der Radikale in den Latex-Teilchen	dm^2/s
D_w	Diffusionskoeffizient der radikale in die Wasserphase	dm^2/s
D_w	Diffusionskoeffizienten der Radikale in der Wasser	dm^2/s
f	Effektivitätsfaktor	--
F	Dosiergeschwindigkeit	mol/s
F	Molenbruch in der Polymerphase	
F	Monomerdosiergeschwindigkeit	mol/s
f_i	Molenbruch in der Monomerphase	
F_M	Dosiergeschwindigkeit des Monomers	mol/s
f_t	Effektivitätsfaktor	--
G	Parameter-abhängige Konstante	
j_c	Verwicklungsraum	--
k_0	Geschwindigkeitskonstante des Radikalaustritts	l/s

Emulsionspolymerisation

k_d	Geschwindigkeitskonstante für den Initiatorzerfall	1/s
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante	l/mol s
k_{p0}	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ohne Diffusionskontrolle	l/mol s
k_{pvf}	Diffusionskontrollierte Wachstumsgeschwindigkeitskonstante	l/mol s
k_t	Geschwindigkeitskonstante des Radikalabbruchs	l/mol s
k_{tr}	Übertragungskonstante von einem Radikal auf ein Monomer	l/mol s
k_{tr-m}	Kettenübertragungskonstante zum Monomer	l/mol s
K_w	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m ² K
m	Verhältnis von molaren Volumen	
m	Masse, allgemein	g
$[M]$	Monomerkonzentration	mol/l
$[M]_{aq}$	Monomerkonzentration in der Wasserphase	mol/l
$[M]_{Lt}$	Monomerkonzentration in dem Latexteilchen	mol/l
MW	Molmasse	g/mol
n	mittlere Radikalanzahl pro Latex-Teilchen	--
N	Rührerdrehzahl	1/min
N	Teilchenanzahl	--
N_A	Avogadro-Zahl	l/mol
N_A	Avogadro-Zahl	l/mol
Ne	Newton-Zahl	--
n_i	Zahl der Monermoleküle	
N_i	Teilchenanzahl, die i Radikale besitzen	--
P_R	Leistungsantrag durch den Rührer	W

Emulsionspolymerisation

q	Verteilungskoeffizient der austretenden Teilchen	
$\dot{Q}_{chem}$	Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{akku}$	Akkumulierter Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{kond}$	Konduktiver Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{konv}$	Konvektiver Wärmestrom	W
$\dot{Q}_{Siedekühl}$	Abgeführter Wärmestrom durch Siedekühlung	W
$\dot{Q}_{Strahlung}$	Abgeführte Wärmestrom durch Strahlung	W
$\dot{Q}_{Verlust}$	Wärmeverlust an die Umgebung	W
r	Radius des Latex-Teilchens	--
r	Copolymerisationsparameter	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/l s
R	Allg. Gaskonstante	J/Kmol
r_0	Radius der ungeschwollenen Teilchen	m
R_p	Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s l
T	Temperatur	K
T	Temperatur	K
t_p	Durchschnittliche Lebensdauer eines freien Radikals	s
v	Teilchenvolumen	l
V	Molvolumen	l
V_E	Volumen der Reaktionsmasse	l
v_f	Freies Volumen	l
v_{fm}	Freies Volumen des Monomers	l
v_{fp}	Freies Volumen des Polymers	l

V_{LT}	Volumen eines Latex-Teilchen	l
V_m	Molvolumen von dem gelösten Monomer	l
V_o	Volumen der Ölphase	l
V_p	Volumen aller Latex-Teilchen	l
V_R	Volumen der Reaktionsmasse	l
V_R	Reaktionsvolumen	l
V_w	Volumen der Wasserphase	l
w	Massenanteil	--
w_p	Massenanteil des Polymers	--
X	Umsatz	--
x_c	Kritische Polymerisationsgrad	--
z	Polymerisationsgrad	--
Z	Dimensionsloser Parameter	--
$\Delta\mu_m$	Mischungsenergie	J/mol
$\Delta\mu_s$	Grenzflächenenergie	J/mol
$\Delta\mu_s$	Grenzflächenenergie	j/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	j/kg
ΔT	Temperaturänderung	K
$(\zeta_s)_{vfp}$	Reibungskoeffizient bei der Reaktionstemperatur	--
α	Parameter der GC Kalibrierfunktion	--
α	Verteilungskoeffizient	--

α	Verteilungskoeffizient zwischen Wasser- und Monomerphase	
α	Verteilungskoeffizienten	--
β	Verteilungskoeffizienten	--
γ	Grenzflächenspannung	mN m ⁻¹
δ	Kollisionsradius der Abbruchsphäre	--
ζ_m	Reibungskoeffizient	--
ρ	Radikaleintrittsgeschwindigkeit in den Latex-Teilchen	1/s
ρ	Dichte	g/cm ³
ρ_M	Dichte des Monomers	g/cm ³
ρ_p	Dichte des Polymers	g/cm ³
ρ_t	Radikalaustrittsgeschwindigkeit aus dem Latex-Teilchen	1/s
ρ'	gesamte Radikaleintrittsgeschwindigkeit	1/s
σ	Radikaleintrittsgeschwindigkeit	mol/s
Φ	Volumenbezogener Phasenanteil	
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter	
φ	Phasenverhältnis	---
ϱ	Absorptionsgeschwindigkeit der Radikale in die Teilchen	1/s
φ	Phasenverhältnis	
φ_m	Monomeranteil in den Latexteilchen	--

8.6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Finkentscher; W. Franke; Emulsionspolymerisation und technische Auswertung; Angew. Chem. 51, S. 433 (1938)
- [2] N. P. Harkins; A general theory of the Emulsion Polymerisations 2; J. Am. Chem. Soc. 69, S. 1428 (1947)
- [3] E. Trommsdorf, H. Kohle, P. Lagally; Makromol. Chem. 1, S. 169 (1948)
- [4] M. J. Ballard, D. H. Napper, R. G. Gilbert; J. Chem. Sci; Polym. Chem. Ed. A22, S. 3225 (1984)
- [5] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, G. Gilbert; Entry of free Radikals into Latex Particles in Emulsion Polymerisation; Macromol. 24, S. 1629 (1991)
- [6] S. T. Wang, G. W. Poehlein; Characterization of water-soluble Oligomer in acrylic acid-styrene Emulsion Copolymerisation; J. Appl. Polym. Sci. 50, S. 2173 (1993)
- [7] S. Sajjadi, B. W. Brooks; Chem. Eng. Sci., 55, S. 4757 (2000)
- [8] R. M. Fitch, C. H. Tsai;; Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nukleation Theory; Particle formation in polymer colloids, 3, S. 73 (1971)
- [9] D. H. Napper, R. G. Gilbert; Polymerization in Emulsions; Comprehensive Polymer Science 4, S. 171 (1989)
- [10] M. Norma, U. S. Satpathy, Y. Kouno, K. Kujite; Inverstigation on the Locus of Particle Formation in Emulsion Polymerisation Containing Partially Water-Soluble Monomers; J. Polym. Sci.; Polym. Lett. C26, S. 385 (1988)
- [11] W. J. Priest; J. Phys. Chem. 56, S. 1077 (1952)
- [12] V. I. Yelisseyeva; Emulsionspoymerisation, Prima, I., Ed.; Academic Press, New York, 247 (1982)
- [13] F. K. Hansen, J. Ugelstad; J. Polym. Sci., Chem. Ed. 17 3047 (1979)

- [14] W. V. Smith, R. H. Ewart; J. Chem. Phys. 16, S. 592 (1948)
- [15] H. S. Chang, H. Y. Parker, D. G. Westmoreland; Macromolecules 23, S. 5557 (1990)
- [16] H.-U. Moritz; Chem. Eng. Technol. 12, S. 71 (1989)
- [17] J. T. O'Toole; J. Polym. Sci 61, S. 113 (1962)
- [18] J. Ugelstad, F. K. Hansen; Rubber Chem. Technol. 49, S. 536 (1976)
- [19] G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper; J. Polym. Sci., Chem. Ed. 21, S. 269 (1983)
- [20] S. W. Bensen, A. M. North; J. Am. Chem. Soc. 84, S. 935 (1962)
- [21] H. K. Mahabadi; Makromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C27, S. 91 (1987)
- [22] W. S. Stockmayer, J. Polym. Sci. 24, S. 314 (1957)
- [23] G. Weickert, N. Tefera; Dechema Monographien Bd. 127, S. 115 (1992)
- [24] A. M. North, G. A. Reed; Trans. Faraday Soc. 57 Nr. 5, S. 859 (1961)
- [25] H. Miyama; Bull. chem. Soc. Japan 39, S. 459 (1957)
- [26] N. Fries, A. E. Hamielec; Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 24, S. 82 (1976)
- [27] M. Buback; Makromol. Chem. 191, S. 1575 (1990)
- [28] M. Okubo, T. Mori; Coll. Polym. Sci. 266, S. 333 (1988)
- [29] S. Kamei, M. Okubo, T. Matsumoto; J. Polym. Sci., Chem. Ed. 24, S. 3109 (1986)
- [30] G. L. Shoaf; PhD Theseis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, (1989)
- [31] G. M. Burnett, G. L. Duncan; Makromol. Chem. 51, S. 154 (1961)
- [32] G. M. Burnett, G. L. Duncan; Makromol. Chem. 51, S. 171 (1961)
- [33] R. G. W. Norrish, R. R. Smith; Makromol. Chem. 1, S. 106 (1947)
- [34] J. M. Asua, V. S. Rodriguez, E. D. Sodul, M. S. Al-Asser; J. Polym. Sci., Polym. Chem. 27, S. 3569 (1989)

- [35] I. A. Penboss, R. G. Gilbert, D. H. Napper; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82 S. 2247 (1986)
- [36] I. A. Penboss, R. G. Gilbert, D. H. Napper; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78 S. 1117 (1982)
- [37] B. Li, B. W. Brooks; Polym. International 29, S 41 (1992)
- [38] G. M. Burnett, G. L. Duncan; Makromol. Chem. 51, S. 154 (1961)
- [39] Q. Wang, S. Fu. T. Yu; Prog. Polym. Sci. Vol 19, S. 703 (1994)
- [40] H. L. James Jr., I. Piirma; A. Chem. Soc. 24, S. 197 (1976)
- [41] M. Morton, S. Kaizerman, M. W. Altier; J. Coll. Sci. 9, S. 300 (1954)
- [42] Amilton Martins Dos Santos, Timothy F. Mckenny, J. Guillot; J. Appl. Polym. Sci. 65, S. 2343 (1997)
- [43] J. Snupark Jr., F. Krska; Appl. Polym. Sci. 21, S. 2253 (1977)
- [44] H. Sawada; J. Polym. Sci. 13, S. 305 (1963)
- [45] Z. Song, G. W. Poehlein; J. Colloid Interface Sci. 128, S. 501 (1989)
- [46] M. R. Grancio, D. J. Williams, J. Polym. Sci. A-1, S. 2733 (1970)
- [47] Huey-Jia Yank, ChienHsin Yang; J. App. Chem. Sci. 69, S. 551 (1998)
- [48] L. Lobez de Arbina, M. J. Barandiaran, L.M. Gugliotta, J. M. Asua; Polym. 38, 1, S. 143 (1997)
- [49] B. Schlund, J. Guillot, C. Pichot, A. Cruz; Polym. 60, S. 1883 (1989)
- [50] Jr. Snupark; Faserforschung und Textiltech. 28, S. 249 (1977)
- [51] G. By Reid Fordyce, C. Earl Chapin; Central Rese. Depart., Monsanto Chem. Comp., S. 581 (1947)
- [52] J. Cardenas, K. F. O'Driscoll; J. Polym. Sci. A 1, 15, S 1883 (1977)
- [53] J. L. Gardon; J. Polym. Sci., Polym. Chem. A6, S. 2859 (1968)
- [54] J. Guillot; Acta Polym. 32 Heft 10, S. 593 (1981)

- [55] J. Guillet; Makromol. Chem., Rapid Commun. 1, S. 697 (1980)
- [56] J. Ugelstad et al. Ed. By G. W. Poehlein, R. H. Ottewill, J. W. Goodwin; Nato ASI Ser., Vol. 1, S. 51 (1983)
- [57] I. A. Maxwell, J. Kurja, G. Van Doremaele, A. L. German; Makromol. Chem. 193, S. 2065 (1992)
- [58] F. R. Mayo, F. M. Lewis; J. Am. Chem. Soc. 63, S. 1862 (1941)
- [59] M. Finemann, S. Ross; J. Polym. Sci. 5, S. 259 (1950)
- [60] D. W. Benhken; J. Polym. Sci.; Polym. Chem. A2, S. 645 (1964)
- [61] T. Kelen, F. Tüdös; J. Makromol. Sci., Chem. 19, S. 1 (1975)
- [62] I. Capek, S.-S. Lin, T.-J. Hsu, C.-S. Chern; J. Polym. Sci. A, Poly. Chem. 38, S. 1477 (2000)
- [63] C. Ignac, L. Shi-Yow, H. Tien-Jung, C. Chorng-Shyan; J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 38, S. 1477 (2000)
- [64] D. S. Soong, Y. C. Chiu, G. M. Carrat; Macromol. 16, S. 348 (1983)
- [65] J. Guillet; Makromol. Chem., Makromol. Symp. 35/36, S. 269 (1990)
- [66] J. Guillet; Makromol. Chem. , Suppl. 10/11, S. 235 (1985)
- [67] H. Schuller; Polym. Reaction Eng., S. 137 (1986)
- [68] P. Wittmer; Copolymerisation Notizen zur Vorlesung, Berlin (1990)
- [69] G. Odian; Principles of Polymerisation. 3. Ed., J. Wiley & Sons. (1991)
- [70] H. Gerrens; Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym., B. 227, S. 92 (1968)
- [71] J. Dimitratos, M. S. El-Asser, C. Georgakis, A. Klein; J. Appl. Polym. Sci. 40, S. 1005 (1990)
- [72] P. Bataille, B. T. Van, Q. B. Pham; J. Appl. Polym. Sci. 22, S. 3145 (1978)
- [73] C. Hagiopol, T. Deleanu, M. Georgescu; Materiale Plastice 22, Nr. 1, S. 21 (1985)

- [74] L. Rios, C. Pichot, J. Guillot; Makromol. Chem. 181, S. 677 (1980)
- [75] A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids: Wiley, New York (1964)
- [76] B. R. Vijayendran; J. App. Polym. Sci., 23, S. 733 (1979)
- [77] F. R. Mayo, F. M. Lewis, W. F. Hulse; J. Amer. Chem. Soc., 67, S. 1701 (1945)
- [78] M. B. Joneh; Diplom., Tübingen (1997)
- [79] J. Barton; Makromol. Chem. , Macromol. Symp. 35 - 36, S. 41 (1990)
- [80] X. Xu, Z. Zahng, M. Zhang; Polymer 39, Nr. 22, S. 5321 (1998)
- [81] G. Kaszas, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös; Eur. Polym. J. 20, S. 395 (1984)
- [82] G. Chambard, B. Klumpermann, A. German; Polymer 40, S. 4459 (1999)
- [83] M. S. El- AAsser, I. Segall, V. L. Dimonie; Macromol. Symp. 101, S. 517 (1996)
- [84] R. Hu, M. S. El-AAasser; J. Appl. Polym. Sci. 64, S. 1123 (1997)
- [85] J. Snuparek, Jr., F. Krska; J. Appl. Polym. Sci. 20, S. 1753 (1976)
- [86] R. A. Wessling; J. Appl. Polym. Sci. 12, S. 309 (1968)
- [87] J. Snuparek, Jr.; Angew. Makromol. Chem. 25, S. 113 (1972)
- [88] I. M. Kolthoff, I. K. Miller; J. Am. Chem. Soc. 73, S. 3055 (1951)
- [89] B. W. Brooks, B. O. Mekanjuola; Makromol. Chem., Rapid Commun. 2, S. 69 (1981)
- [90] H. Gerrens; J. Polym. Sci. C27, S. 77 (1969)
- [91] I. M. Kolthoff, E. M. Carr; Anal. Chem. 25, S. 298 (1953)
- [92] M. Okubo, T. Mori; Makromol. Chem., Macromol. Symp. 31, S. 143 (1990)
- [93] Bedienungsanleitung der Scheibenzentrifuge, Brookhaven Instruments Corporation (1996)
- [94] D. Y. Lee, J. H. Kim; J. Polym. Sci. 36, S. 2365 (1998)

- [95] M. Klocke; Einfluß der Monomerverteilung auf die Copolymerisation von Methacrylsäure mit Styrol in Emulsion. Dis. Uni.-GH Paderborn (1995) Shaker Aachen (1996)
- [96] Moritz H.-U.; Reaktionskalorimetrie und sicherheitstechnische Aspekte von Polyreaktionen. G. Kreysa, O.-U. Langer; Praxis der Sicherheitstechnik, Sichere Handhabung chemischer Reaktionen. III, DECHEMA (1995)
- [97] Moritz H.-U.; Polymerisation calorimetry-A Powerful tool for reactor control. K.-H. Reichert, W. Geiseler; Polym. reaction eng. VCH, Weinheim (1989)
- [98] B. Vollmert; (1962)
- [99] Ji-Hong Sun; Emulsionspolymerisation von St/n-BMA Kinetische Untersuchungen und Optimierung des Semi-Batch-Prozesses, Dis. Paderborn (1998)
- [100] A. Mackenberg; Verkürzung der Reaktionszeit der Semibatch-Copolymerisation von S/n-BMA in Emulsion mit Hilfe der Wärmebilanzkalorimetrie, Dis. Paderborn (1998)
- [101] E. Özdeger; Emulsion polymerisations of styrene and n.BA an Automated Reaction calorimeter Lehigh Uni.(1997)
- [102] G. B. Li, B. W. Brooks; J. Polym. Sci. A, S. 2397 (1993)
- [103] S. K. Soh, D. C. Sundberg; J. Polym. Sci. 20, S. 1299 (1982)
- [104] A. Carcia-Rejon, C. Guzman, J. C. Mendez, L. Rios; Polym. Eng. Commun. 24, S. 71 (1983)
- [105] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. A. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asura; Macromol. 33, S. 4 (2000)
- [106] M. A. Dube, A. Penlidis K. F. O'Driscoll; J. Chem. Eng. 68, S. 974 (1990)
- [107] M. A. Dube, A. Penlidis K. F. O'Driscoll; Chem. Eng. Sci. 45, S. 2785 (1990)
- [108] E. Gruber, W. L. Knell; Makromol. Chem. 179, S. 733 (1978)

- [109] A. Carcia-Rejon, L. Rios, L. A. Lopez-Latorre; Polym. Eng. Sci. 27, S. 463 (1987)