

Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchungen während der Emulsionspolymerisation I

Quantitative Zusammenhänge

Mitteilung aus der Sektion Physik der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg

Herrn Nationalpreisträger Prof. Dr. habil. Werner Holzmüller zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Ultraschallgeschwindigkeit ist eine sehr empfindliche Größe für die Verfolgung von Konzentrationsänderungen während der Polymerisation. Es werden quantitative Beziehungen zwischen der Ultraschallgeschwindigkeit und den Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner vorgestellt und gezeigt, daß bei Kenntnis der Schallkennlinien der Teilsysteme quantitative Aussagen zum Polymerisationszustand gemacht werden können.

1. Einleitung

In [1] wurden erste Ergebnisse der Verfolgung des Verlaufs der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (VAC) mittels Ultraschalls dargestellt. Diese Ergebnisse zeigten, daß die Ultraschallgeschwindigkeit empfindlich auf den Umsatz des Monomers reagiert und daß detaillierte Aussagen hinsichtlich der Polymerisationskinetik möglich sein sollten. Es wurde jedoch noch kein quantitativer Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Monomer- bzw. Polymerkonzentration hergestellt, der aber für Aussagen hinsichtlich der Polymerisationskinetik und für eine mögliche Steuerung des Polymerisationsprozesses unbedingt notwendig ist. Vom Prinzip her ist bekannt, daß akustische Parameter für eine Prozeßkontrolle geeignet sind [2]. Quantitative Zusammenhänge und damit die Möglichkeit der Rechnerverarbeitung sind jedoch nicht bekannt. Gegenstand dieser Arbeit wird deswegen die Darstellung der allgemeingültigen quantitativen Zusammenhänge zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration bei der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit eines Stabilisators sein.

2. Bemerkungen zu Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption in Mehrkomponentensystemen

Die Emulsionspolymerisation ist ein weitverbreitetes Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen, z. B. von Polyacrylat- und Polyvinylacetatdispersionen. Das Stoffsystem bei der Emulsionspolymerisation setzt sich in der Regel wie folgt zusammen:

Dispersionsmittel (Wasser)
Emulgator bzw. Schutzkolloid
Monomer
Polymer
wasserlöslicher Initiator
weitere Elektrolyte.

In jedem dieser Stoffe hat der Schall eine charakteristische Geschwindigkeit c , die sowohl von der Dichte ρ als auch von der adiabatischen Kompressibilität β_{ad} abhängt:

$$c^2 = \frac{1}{\rho \cdot \beta_{ad}} \quad (1)$$

Sowohl die Dichte als auch die adiabatische Kompressibilität sind temperaturabhängig, folglich auch die Schallgeschwindigkeit. Mit Ausnahme des Wassers nimmt in allen Stoffen mit steigender Temperatur die Schallgeschwindigkeit ab. In binären Stoffsystemen wird die Konzentrationsabhängig-

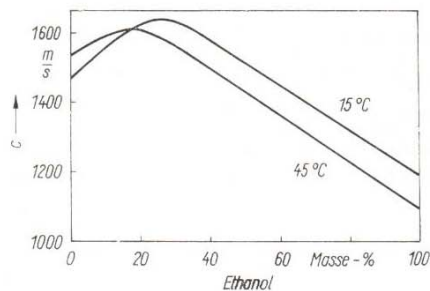


Bild 1. Schallkennlinien von Ethanol-Wasser-Gemischen bei 15 und 45°C nach [3]

keit der Schallgeschwindigkeit durch charakteristische Schallkennlinien gekennzeichnet. Verhalten sich Dichte und Kompressibilität nicht additiv wie bei den meisten Lösungen und homogenen Mischungen, so haben die Schallkennlinien einen charakteristischen nichtlinearen Verlauf (Bild 1). Vor allem bei einigen Mischungen von Monomeren mit Wasser, bei denen eine begrenzte Löslichkeit vorliegt, ist der Schallgeschwindigkeitsverlauf im Bereich der Löslichkeit prinzipiell anders als im Bereich außerhalb der Löslichkeit. Verhalten sich Dichte und Kompressibilität additiv wie bei einigen Suspensionen, so zeigt die Schallkennlinie einen linearen Verlauf. Bei Kenntnis der Schallkennlinie ist damit prinzipiell eine Bestimmung der Konzentration der einzelnen Stoffe in Stoffsystemen möglich. Für die Herstellung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration in Polymerisationssystemen ist daher die Kenntnis des Verlaufs der Schallkennlinien der Stoffe untereinander und damit deren Wechselwirkung notwendig. Prinzipiell ist auch die Schallabsorption geeignet, Polymerisationsverläufe zu verfolgen [4, 5]. Quantitative Zusammenhänge aufzustellen ist jedoch fast unmöglich, da verschiedenste Verlustmechanismen gleichzeitig und im Wechselspiel miteinander wirken. Dieses Verfahren kann dann vorteilhaft eingesetzt werden, wenn während des Prozesses eine Gasphase existiert. Diese Gasphase kann als Schaum auftreten; dann dominiert die Schallstreuung als Verlustmechanismus. Es sind aber nur qualitative Aussagen möglich.

3. Darstellung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration

Die Ableitung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Ultraschallgeschwindigkeit c und Konzentration k geht davon aus, daß sich die Gesamtschallgeschwindigkeit in Stoffsystemen additiv zusammensetzt unter der Bedingung, daß der Geschwindigkeitsanteil eines einzelnen Stoffes wie folgt dargestellt wird:

$$(\Delta c)^A = k^A \cdot \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^A \quad (2)$$

$(\Delta c)^A$ stellt die Geschwindigkeitsänderung dar, die durch Anwesenheit der Komponente A in einem Bezugsstoff hervorgerufen wird. k^A ist die Konzentration eines beliebigen Stoffes A und $(\Delta c/\Delta k)^A$ dessen Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizient. In der Regel wird ein Bezugsstoff gewählt, dessen Schallgeschwindigkeit sich im Verlauf der Reaktion bei konstanter Temperatur nicht ändert (z. B. Lösungs- oder Dispersionsmittel). Der Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizient kann aus den Schallkennlinien entweder graphisch bestimmt oder berechnet werden. Bei linearem Verlauf der Schallkennlinien ist der Koeffizient konzentrationsunabhängig, während er bei nichtlinearem Verlauf von der Konzentration abhängt. Temperaturabhängig ist der c - k -Koeffizient in jedem Fall. Der quantitative Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit für eine Emulsionspolymerisation in Abwesenheit eines Emulgators bzw. eines Schutzkolloids dargestellt werden. In diesem Polymerisationssystem sind enthalten:

Dispersionsmittel DM, Monomer M, Polymer P und Initiator I. Wie bereits angeführt wurde, unterscheidet sich der Schallkennlinienverlauf von Mischungen Monomer-Wasser im Bereich der Löslichkeit prinzipiell von dem außerhalb dieses Bereichs. In der Regel steigt im Bereich der Löslichkeit die Schallgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration an, während sie außerhalb dieses Bereichs abnimmt. Man muß

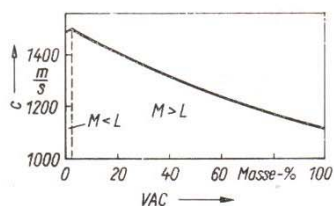


Bild 2. Schallkennlinie einer Mischung Vinylacetat - Wasser bei 20°C

deshalb den Bereich der Löslichkeit $M < L$ vom Bereich außerhalb der Löslichkeit $M > L$ unterscheiden. Einen solchen Verlauf zeigen beispielsweise Mischungen Vinylacetat - Wasser (Bild 2).

Für die Bruttoschallgeschwindigkeit ergibt sich in diesem Polymerisationssystem

$$c = c^{DM} + k_L^M \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} + (k_{\text{gesamt}}^M - k_L^M) \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} + k^P \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P + k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I \quad (3)$$

wobei k_L^M die Löslichkeit des Monomers im Dispersionsmittel ist. Gleichung (3) bildet die Grundlage für die Berechnung der Monomer- und der Polymerkonzentration; sie ist unabhängig von der Polymerisationstechnologie, d. h., sie gilt gleichermaßen für Batch- und Zulaufpolymerisationen.

3.1. Batch-Polymerisation

Beim Batch-Verfahren wird das gesamte Monomer zu Beginn der Reaktion vorgelegt; es gilt:

$$k_{\text{gesamt}}^{P+M} = \text{konst.} = k^P + k_{\text{gesamt}}^M \quad (4)$$

Bei Kenntnis entweder der Monomer- oder der Polymerkonzentration ist damit die andere Größe berechenbar, da k_{gesamt}^{P+M} bekannt ist.

Für den Bereich der Polymerisation, in dem noch nicht gelöstes Monomer vorliegt, gilt folgendes:

Durch Eliminieren von k_{gesamt}^M in Gleichung (3) [Einsetzen von Gleichung (4)], erhält man Gleichung (5)

$$c = c^{DM} + k_L^M \left[\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} - \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} \right] + k_{\text{gesamt}}^{P+M} \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} + k^P \left[\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P - \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} \right] + k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I \quad (5)$$

Für die Polymerkonzentration ergibt sich daraus

$$k^P = \frac{c - c^{DM} - k_L^M \left[\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} - \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} \right] - k_{\text{gesamt}}^{P+M} \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L} - k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I}{\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P - \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M > L}} \quad (6)$$

Mit Gleichung (4) kann man die Monomerkonzentration berechnen zu

$$k_{\text{gesamt}}^M = k_{\text{gesamt}}^{P+M} - k^P \quad (7)$$

Für den Bereich der Polymerisation, in dem nur noch gelöstes Monomer vorliegt, d. h. am Ende der Reaktion, gilt

$$c = c^{DM} + k^M \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} + k^P \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P + k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I \quad (8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (8) erhält man

$$c = c^{DM} + (k_{\text{gesamt}}^{P+M} - k^P) \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} + k^P \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P + k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I \quad (9)$$

und durch Umformen erhält man für k^P

$$k^P = \frac{c - c^{DM} - k_{\text{gesamt}}^{P+M} \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L} - k^I \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^I}{\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^P - \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{M < L}} \quad (10)$$

Die Monomerkonzentration kann man wieder nach Gleichung (7) berechnen. Bei der Batch-Polymerisation kann jedem Schallgeschwindigkeitswert nur eine Polymer- und eine Monomerkonzentration zugeordnet werden, d. h., eine Auswertung ist durch die Aufstellung von Eichkurven einfach.

3.2. Zulaufpolymerisation

Das Zulaufverfahren unterscheidet sich vom Batch-Verfahren dadurch, daß nicht das gesamte Monomer zu Beginn der Reaktion vorgelegt, sondern etwa im Maße des Umsatzes zugeführt wird. Es befindet sich also stets nur eine geringe Monomermenge im Polymerisationssystem. Es gilt:

$$k_{\text{gesamt}}^{P+M} = k^P + k^M \text{ ansteigend} \quad (11)$$

Für den Fall, daß die vorhandene Monomermenge größer als die Löslichkeit ist, wird k^P nach Gleichung (6) und k^M nach Gleichung (7) berechnet. Dies trifft in der Regel auf den Zeitraum der Monomerdosierung zu. Nach Beendigung der Monomerdosierung, wenn nur noch gelöstes Monomer vorliegt, wird k^P nach Gleichung (10) und k^M nach Gleichung (7) berechnet.

Beim Zulaufverfahren wird meist auch Initiator nachdosiert. Da aber sowohl k_{gesamt}^{P+M} als auch k^I bekannt sein müssen, muß sowohl die zugelaufene Monomermenge als auch die zugelaufene Initiatormenge erfaßt werden. k_{gesamt}^{P+M} und k^I müssen für jeden Zeitpunkt der Reaktion, an dem die Schallgeschwindigkeit bestimmt wird, berechnet werden. Der Aufwand für die Auswertung erhöht sich gegenüber der Batch-Polymerisation erheblich.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit c eine geeignete Methode ist, um Konzentrationsänderungen während Polymerisationsreaktionen zu verfolgen. Es existieren quantitative Zusammenhänge zwischen der Ultraschallgeschwindigkeit und den Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner. Für eine quantitative Bestimmung der Konzentrationen ist die Kenntnis der Einflüsse der einzelnen Teilkomponenten auf die Schallgeschwindigkeit und damit der Schallkennlinien der Teilsysteme notwendig. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung hängt von der Genauigkeit der Meßverfahren ab.

In einer weiteren Arbeit werden experimentelle Ergebnisse bei der Untersuchung der Teilsysteme und der Emulsionspolymerisation mitgeteilt.

Literatur

- [1] Hauptmann, P.; Säuberlich, R.: *Plaste u. Kautschuk* 28 (1981) Nr. 10, S. 562 und 563
- [2] Mason, W. D.: *Physical Acoustics*, New York, Academic Press, 1976, Bd. 12
- [3] Giacomini, A.: *J. acoust. Soc. Amerika* 15 (1947) S. 701 und 702
- [4] Sladky, P.; Pelant, I.; Parma, L.: *Ultrasonics* 16 (1979) S. 32
- [5] Sladky, P.: *Polymer Bull.* 1982, im Druck

(eingegangen am 30. Juni 1982)

PKA 9248