

Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchungen während der Emulsionspolymerisation II

Ergebnisse bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abwesenheit von Stabilisatoren

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

Entsprechend dem aufgestellten Modell müssen die Zusammenhänge zwischen Konzentration, Temperatur und Schallgeschwindigkeit in den Systemen Monomer - Wasser, Polymer - Wasser und Initiator - Wasser bekannt sein; sie wurden experimentell ermittelt. Messungen während der Emulsionspolymerisation zeigen eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment. Es ist damit möglich, die Monomer- und die Polymerkonzentration zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Polymerisation sofort und mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Aussagen über Umsatz und momentane Polymerisationsgeschwindigkeit kann man unverzüglich erhalten. Das Verfahren ist daher für kinetische Untersuchungen sehr geeignet. Außerdem ist eine Prozeßsteuerung möglich; so kann man z. B. beim Zulaufverfahren den Monomer- und den Initiatorzulauf steuern. Am Ende der Reaktion kann die Nachpolymerisationszeit optimiert und der Restmonomergehalt bestimmt werden. Zukünftige Untersuchungen werden bei der Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Stabilisatoren bis zu höheren Feststoffgehalten durchgeführt werden.

1. Einleitung

In [1] wurden die quantitativen Zusammenhänge zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration bei der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Stabilisator dargestellt. Bedingung für eine quantitative Auswertung ist die Kenntnis der Schallkennlinien der Teilsysteme der Polymerisation in Abhängigkeit von der Temperatur. Im vorliegenden Teil II der Arbeit werden experimentelle Ergebnisse bei der Untersuchung der Teilsysteme Wasser - Monomer, Wasser - Polymer und Wasser - Initiator sowie Ergebnisse bei der Emulsionspolymerisation am Beispiel des Polyvinylacetats vorgestellt.

2. Experimentelle Technik

Die Untersuchungen an den Teilsystemen und während der Emulsionspolymerisation wurden in einem 2-l-Glasautoklav durchgeführt, an dessen Bodenplatte zwei Ultraschallwandler angebracht waren, mit denen die Ultraschallgeschwindigkeit gemessen wurde. Die Ultraschallgeschwindigkeit wurde nach der Impuls-Laufzeit-Methode gemessen; die Genauigkeit der Messung lag unter 10/100. Die Meßanordnung ist in [2] beschrieben.

3. Experimentelle Ergebnisse

Erste Ergebnisse bei der Verfolgung des Verlaufs der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat wurden in [2] mitgeteilt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten noch keine detaillierten Untersuchungen der Teilsysteme, und ein quantitativer Zusammenhang zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration der Reaktionspartner wurde noch nicht hergestellt.

Entsprechend den in [1] genannten Anforderungen erfolgten im Rahmen der vorliegenden Arbeit detaillierte Untersuchungen am Beispiel der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat.

3.1. Untersuchung der Teilsysteme

Das gesamte Polymerisationssystem bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abwesenheit von Stabilisator

ist in [3] enthalten:

Dispersionsmittel: Wasser
 Monomer: Vinylacetat
 Polymer: Polyvinylacetat
 Initiator: Kaliumperoxidisulfat

Es wurden die Teilsysteme Wasser - Vinylacetat, Wasser - Polyvinylacetat und Wasser - Kaliumperoxidisulfat in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit von Wasser läßt sich nach [4] in guter Näherung durch eine Parabel der folgenden Gleichung beschreiben:

$$c_{H_2O} = 1557 - 0,0245 (T - 74)^2 \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C})$$

Wasser ist die einzige bekannte Flüssigkeit, die im Temperaturbereich bis 74°C einen positiven Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit hat. Die Schallgeschwindigkeit von Vinylacetat wird nach eigenen Messungen durch die Gleichung

$$c_{VAC} = -4,22 T + 1234,2 \quad (T \text{ in } ^\circ)$$

dargestellt; sie weicht nur geringfügig vom bekannten Literaturwert von 1152 m s⁻¹ bei 20°C [5] ab. Das Teilsystem Wasser - Vinylacetat ist durch eine geringe Löslichkeit des Vinylacetats im Wasser gekennzeichnet, über die in der Literatur, vor allem im Bereich des Siedepunkts, unterschiedliche Angaben existieren. Im Bereich der Löslichkeit steigt die Schallgeschwindigkeit mit wachsender Vinylacetatkonzentration nahezu linear an, d. h., der Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizient ist konzentrationsunab-

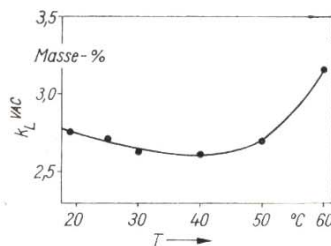


Bild 2. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Vinylacetat in Wasser

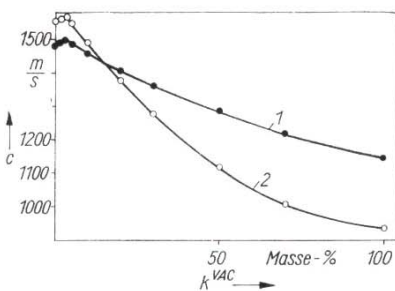


Bild 1. Schallkennlinien von Gemischen Wasser - Vinylacetat (1 bei 20°C, 2 bei 60°C)

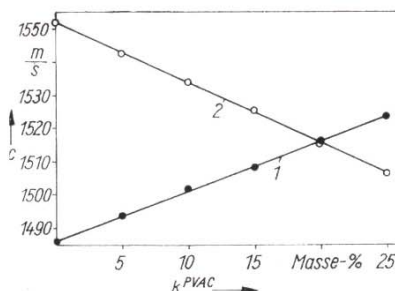


Bild 3. Schallkennlinien von Gemischen Wasser - Polyvinylacetat (1 bei 20°C, 2 bei 60°C)

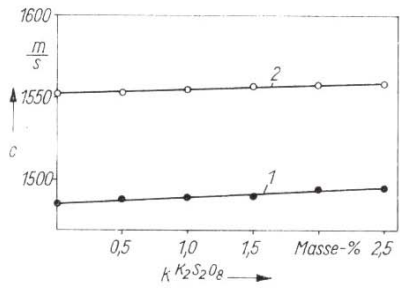


Bild 4. Schallkennlinien von Gemischen Wasser - Kaliumperoxidisulfat (1 bei 20°C, 2 bei 60°C)

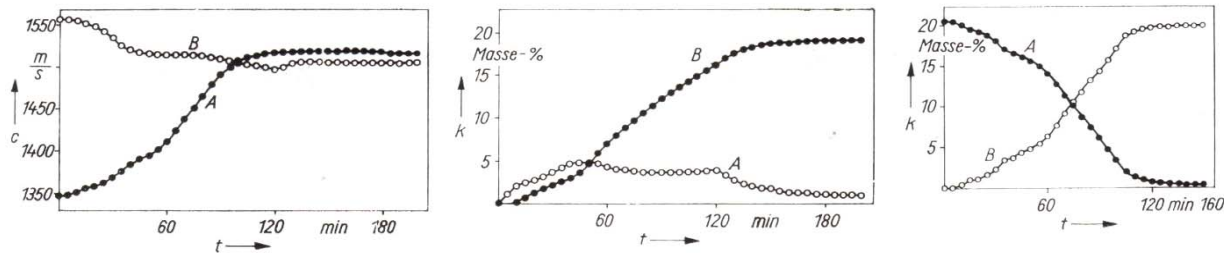


Bild 5. Schallgeschwindigkeitsverlauf während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat
 Bild 7. Konzentrationsverlauf beim Zulaufverfahren (A Monomerkonzentration, B Polymerkonzentration)
 Bild 8. Konzentrationsverlauf beim Batch-Verfahren (A Monomerkonzentration, B Polymerkonzentration)

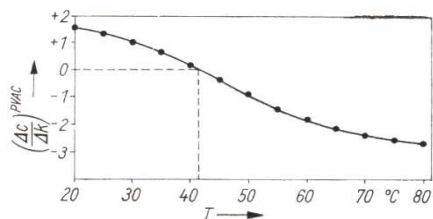


Bild 6. Temperaturabhängigkeit des Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten von Polyvinylacetat

hängig. Er nimmt mit steigender Temperatur ab. Außerhalb des Bereichs der Löslichkeit, d. h. bei Existenz von zwei Phasen, nimmt die Schallgeschwindigkeit parabelförmig mit steigender VAC-Konzentration ab, der Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizient wird damit konzentrationsabhängig. Bei konstanter Konzentration nimmt er mit steigender Temperatur ebenfalls ab. Die Schallkennlinien von Wasser-Vinylacetat-Gemischen sind in Bild 1 wieder gegeben. Sie haben ein Maximum, das der Löslichkeit von Vinylacetat in Wasser entspricht. Bild 2 enthält die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Vinylacetat in Wasser, k_L^{VAC} , die durch Schallgeschwindigkeitsmessungen bestimmt wurde. Dieses Beispiel zeigt somit auch andere mögliche Anwendungen der Schallgeschwindigkeitsmethode. Das Teilsystem Wasser - Polyvinylacetat ergibt im Konzentrationsbereich bis 25 % und zwischen 20 und 80°C eine lineare Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Polyvinylacetatkonzentration. Bild 3 gibt die Schallkennlinien Wasser - Polyvinylacetat wieder. Es ist zu sehen, daß der Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizient mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Untersuchung des Systems Wasser - Kaliumperoxidisulfat zeigt im beobachteten Konzentrationsbereich bis 5 % eine lineare Zunahme der Schallgeschwindigkeit mit der Initiatorkonzentration. Die Schallkennlinien bei 2 verschiedenen Temperaturen sind in Bild 4 enthalten.

3.2. Verfolgung der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abwesenheit von Stabilisator

Ziel der Untersuchungen war es, die Gültigkeit des Zusammenhangs zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration, der in [1] abgeleitet wurde, zu bestätigen. Es wäre damit zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Polymerisation möglich, die Monomer- und die Polymerkonzentration zu bestimmen. Damit könnten detailliertere Aussagen über Umsatz und momentane Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen jeweils zwei Meßpunkten erhalten werden als mit jedem anderen Verfahren.

Die Untersuchungen wurden während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat sowohl nach dem Batch- als auch nach dem Zulaufverfahren durchgeführt. In beiden Fällen wurde in der ersten Phase der experimentellen Untersuchungen bis zu einem Feststoffgehalt von 20 % polymerisiert, die Initiatorkonzentration betrug 1 %, bezogen auf das Monomer. Sowohl dem Batch- als auch dem Zulaufverfahren lag folgende Rezeptur zugrunde:

1 200 g Wasser, 300 g Vinylacetat, 3 g Kaliumperoxidisulfat.

Die Hälfte des Initiators wurde jeweils zu Beginn der Reaktion zugegeben, der Rest während der Reaktion kontinuierlich nachdosiert. Beim Zulaufverfahren betrug die Dosier-

geschwindigkeit des Vinylacetats $4,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{H}_2\text{O}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Reaktion wurde bei 67°C durchgeführt, die Rührgeschwindigkeit war 200 min^{-1} .

Entsprechend der Genauigkeit des Schallgeschwindigkeitsmeßverfahrens ($0,5 \text{ m s}^{-1}$) und den Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten des Polyvinylacetats betrug die theoretisch zu erwartende Genauigkeit der Polymerkonzentrationsbestimmung 0,25 Masse-%.

Der Schallgeschwindigkeitsverlauf beim Batch- und beim Zulaufverfahren ist in Bild 5 gezeigt. Beim Batch-Verfahren (Kurve A) steigt die Schallgeschwindigkeit an, da das gesamte Monomer zu Beginn der Reaktion vorgelegt wird. Beim Zulaufverfahren (Kurve B) sinkt die Schallgeschwindigkeit, da Vinylacetat zudosiert wird. Die Schallgeschwindigkeiten von Wasser, Vinylacetat und Polyvinylacetat verhalten sich bei der Polymerisationstemperatur wie folgt:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} > c_{\text{PVAC}} > c_{\text{VAC}}$$

Die Schallgeschwindigkeit des Polyvinylacetats ist aus seinen Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten in der Dispersion berechenbar. Dieser Koeffizient wurde experimentell ermittelt. Seine Temperaturabhängigkeit ist aus Bild 6 ersichtlich. Bei 41°C ist dieser Koeffizient null, d. h., die Schallgeschwindigkeit des Wassers ist gleich der des Polyvinylacetats; sie beträgt 1531 m s^{-1} . Bei dieser Temperatur wird damit eine Konzentrationsbestimmung des Polyvinylacetats in der Dispersion unmöglich.

Charakteristisch für die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abwesenheit von Stabilisator ist, daß die Schallgeschwindigkeit der Polymerphase über den gesamten Zeitraum der Polymerisation konstant bleibt. Damit ist eine einfache Berechnung der Monomer- und der Polymerkonzentration nach den in [1] abgeleiteten Gleichungen möglich.

Bild 7 zeigt die Zeitabhängigkeit der Monomer- und der Polymerkonzentration beim Zulaufverfahren, Bild 8 die Zeitabhängigkeit der Monomer- und der Polymerkonzentration beim Batch-Verfahren. Bei jedem Versuch wurden zur Kontrolle Proben gezogen, und der Polymergehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Die maximale Abweichung zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Wert betrug 0,2 Masse-%, entsprach also fast dem theoretisch zu erwartenden Wert. Zwischen jeweils 2 Meßpunkten wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt, ihre Zeitabhängigkeit beim Batch- und beim Zulaufverfahren ist in Bild 9 gezeigt.

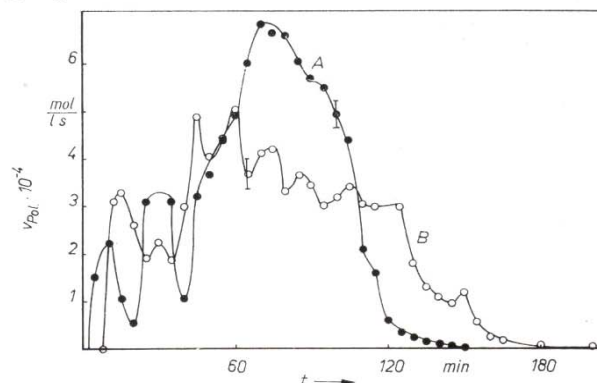


Bild 9. Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit (A Batch-Verfahren B Zulaufverfahren)

Insgesamt bestätigen die Versuche die Gültigkeit des quantitativen Zusammenhangs zwischen Ultraschallgeschwindigkeit und Konzentration bei der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat in Abwesenheit von Stabilisator.

Literatur

[1] Dinger, F.; Hauptmann, P.; Säuberlich, R.: Plaste u. Kautschuk 29 (1982) Nr. 12, S. 681 und 682

[2] Hauptmann, P.; Säuberlich, R.: Plaste u. Kautschuk 10 (1981) S. 562 und 563

[3] Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Tl. 1: Eigenschaften, Herstellung und Prüfung von F. Hölscher, Berlin/Heidelberg/New York, Springer-Verlag, 1969

[4] Willard, G. W.: J. acoust. Soc. America 19 (1947) S. 235 bis 241

[5] Schaafs, W.: Landolt-Börnstein NS Gruppe II 5 (1967) S. 21

(eingegangen am 30. Juli 1982)