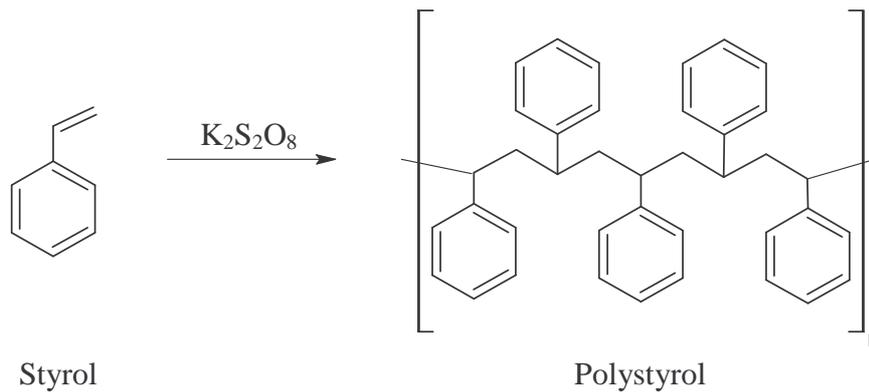


Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion



Geräte: 250 mL-Dreihalskolben, KPG-Rührer, Rückflusskühler, Stickstoffleitung, Ölbad, Thermometer

Chemikalien: Styrol, Kaliumperoxodisulfat, Natriumdihydrogenphosphat Monohydrat, Natriumdodecylsulfat, Aluminiumsulfat Hexadecahydrat

Versuchsdurchführung:

Ein 250 mL Dreihalskolben mit gut wirkendem Rückflusskühler (starker Kühlwasserlauf), KPG-Rührer und Stickstoffleitung wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Dann werden unter Stickstoff 65 mg (0.24 mmol) Kaliumperoxodisulfat, 25 mg Natriumdihydrogenphosphat, 0,5 g Natriumdodecylsulfat und 50 mL im Stickstoffstrom ausgekochtes Wasser zugegeben. Wenn sich alles gelöst hat, werden bei konstantem Rühren 25 mL entstabilisiertes Styrol zugesetzt.

Die entstandene Öl-in-Wasser-Emulsion wird unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstromes 3 h lang bei möglichst gleich bleibender Rührgeschwindigkeit erwärmt (Ölbadtemperatur ca. 80 °C).

Nach dem Abkühlen wird das Polymer durch Zugabe des gleichen Volumens einer konzentrierten Aluminiumsulfatlösung (erforderlichenfalls durch Aufkochen) ausgefällt. Das weiße Polymer wird abgesaugt, mit Wasser bzw. Methanol nachgewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Aufgaben:

- Der Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation von Styrol ist zu beschreiben.
- Die Gesamtausbeute nach Trocknung ist zu bestimmen.
- Das Polymer ist mittels IR-Spektroskopie zu charakterisieren. Das erhaltene Spektrum ist mit dem Literaturspektrum zu vergleichen.

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion

Theorie

Polymerisation in heterogener Phase

Die radikalische Polymerisation lässt sich in homogener und heterogener Phase durchführen.

Reaktionen in **homogener Phase** sind

- (a) die Substanzpolymerisation (fest, flüssig) und
- (b) die Lösungspolymerisation.

Reaktionen in **heterogener Phase** sind

- (a) die Suspensionspolymerisation und
- (b) die Emulsionspolymerisation.

Die Suspensions- und Emulsionspolymerisation weisen folgende Charakteristika auf:

Suspensionspolymerisation

Polymerisation wird durchgeführt in

- wässriger Monomersuspension
- Schutzkolloide nötig (z. B. PVA, BaSO₄)
- Teilchengröße 0,01–0,5 cm
- Initiator löslich in Monomertropfen
- Polymerisation erfolgt in den Monomertropfen

Emulsionspolymerisation

Polymerisation wird durchgeführt in

- wässriger Emulsion
- Emulgator nötig (Tensid)
- Teilchengröße 0,05–5 µm
- Initiator wasserlöslich
- Polymerisation erfolgt in den Micellen

Vorteile gegenüber der homogenen Reaktion sind:

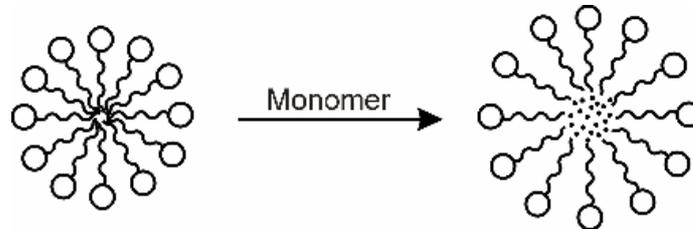
- (a) keine Hitzeentwicklung,
- (b) keine Viskositätserhöhung,
- (c) kein organisches Lösungsmittel nötig.

Emulsionspolymerisation

- Die Emulsionspolymerisation ist ein wichtiger technischer Prozess zur Herstellung von Polyacrylaten, Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat.
- Bei der Polymerisation sind zugegen: Monomer, Emulgator, Wasser, wasserlöslicher Initiator.
- Initiator: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-}$
- Emulgatoren: Quartäre Ammoniumverbindungen, Kaliumlaurat.

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion

Der Emulgator bildet Micellen, die einen Durchmesser von 4 nm besitzen und aus 50–100 Tensidmolekülen bestehen. Die Micellen sind in der Lage, Monomer einzuschließen, wobei der Durchmesser um circa 1 nm zunimmt.



Überschüssiges Monomer ist in Form kleiner Tropfen (Durchmesser ca. 1 μm) in der Emulsion vorhanden. Die ungefähren Größenverhältnisse der Micellen und Monomertropfen zeigt Abb. 1.

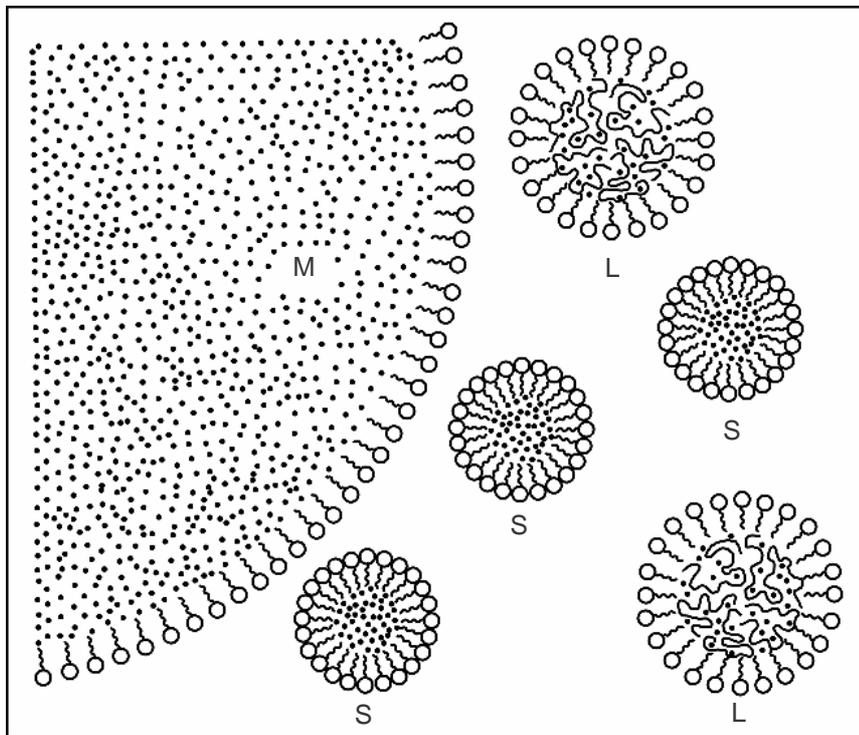


Abb. 1. Schemadarstellung der verschiedenen Partikel bei der Emulsionspolymerisation (S = monomerhaltige Seifenmicelle, L = Latexpartikel, M = Monomertropfen, • = Monomermolekül, O = Seifenmolekül).

Bei der Polymerisation dringen die Radikale in Micellen und Monomertropfchen ein und lösen die Polymerisation aus. Da 10^{21} Micellen pro dm^3 , aber nur 10^{13} – 10^{14} Monomertropfen pro dm^3 in der Emulsion vorhanden sind, findet die Polymerisation fast ausschließlich in den Micellen statt. „Verbrauchtes“ (das heißt polymerisiertes) Monomer wird aus den Monomertropfen ergänzt, sodass bei ca. 50–80 % Umsatz alle Monomertropfen verschwunden sind. Das Polymer wird durch den Emulgator stabilisiert; die Polymerpartikel

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion

werden **Latexpartikel** genannt. Während der Polymerisation treten drei charakteristische Bereiche unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit auf (Abb. 2):

- I: Polymerisation des in den Micellen vorhandenen Monomers,
- II: Polymerisation des nachgelieferten Monomer in den Micellen,
- III: Polymerisation des restlichen Monomers in den Micellen.

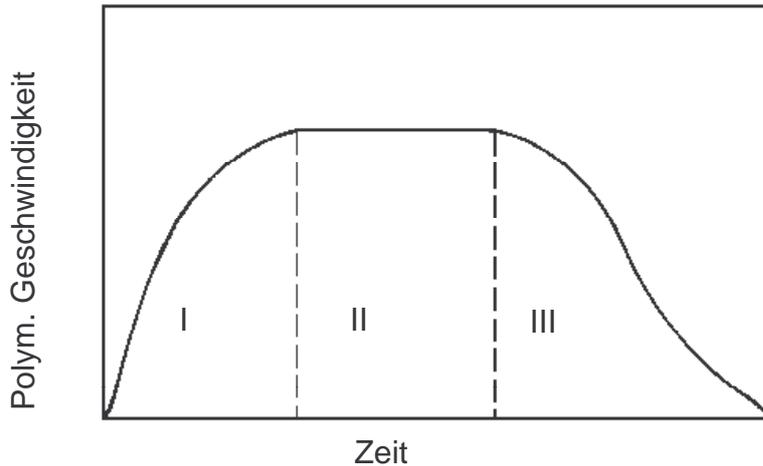


Abb. 2. Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Emulsionspolymerisation.

Kinetik der Emulsionspolymerisation

Für die Wachstumsrate gilt
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum [M_i^*], \quad (\text{Gl. 1})$$

wobei die Konzentration der wachsenden Kettenenden $[M_i^*]$ durch die Zahl der Micellen bestimmt wird. Nimmt man an, dass jede Micelle nur ein Radikal enthält, so stirbt dieses ab, wenn ein zweites Radikal in die Micelle eintritt. Erst das dritte Radikal startet eine neue Kette. Folglich findet nur in der Hälfte aller Micellen eine Polymerisation statt, sodass $\sum [M_i^*] = \frac{N}{2}$ ist, wobei N die Gesamtzahl der Micellen pro Einheitsvolumen darstellt. Daraus folgt für die

Wachstumsrate
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \frac{N}{2}, \quad (\text{Gl. 2})$$

für die kinetische Kettenlänge
$$\bar{\nu} = \frac{-d[M]/dt}{d[R^*]/dt} = k_p \frac{[M]N}{4 k_i [I]} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\bar{\nu} = \frac{\text{Wachstumsrate}}{\text{Initiierungsrate}},$$

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion

und für den Polymerisationsgrad (Gl. 4)
 (bei Abbruch durch Radikaladdition)
$$\bar{X}_n = k_p \frac{[M]N}{4 k_t [I]}$$

Gl. 4 besagt, dass \bar{X}_n und die hohe Geschwindigkeit unter anderem durch die Emulgatorkonzentration bestimmt werden. Ein hoher Polymerisationsgrad sowie eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit lassen sich ohne Temperaturänderung allein durch N steuern. Den Einfluss von N auf die Geschwindigkeit der Isoprenpolymerisation zeigt Abb. 3.

Da die Emulsionspolymerisation in der Regel hohe Molekulargewichte liefert, wird ein Kettenüberträger zur Erniedrigung zugesetzt, zum Beispiel Dodecylmercaptan.

Es gilt
$$\log \frac{[\text{RSH}]_t}{[\text{RSH}]_0} = C_s \log \frac{[M]_t}{[M]_0} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit der Kettenübertragungskonstanten C_s , das heißt, $[M]_t$ lässt sich durch $[\text{RSH}]$ steuern.

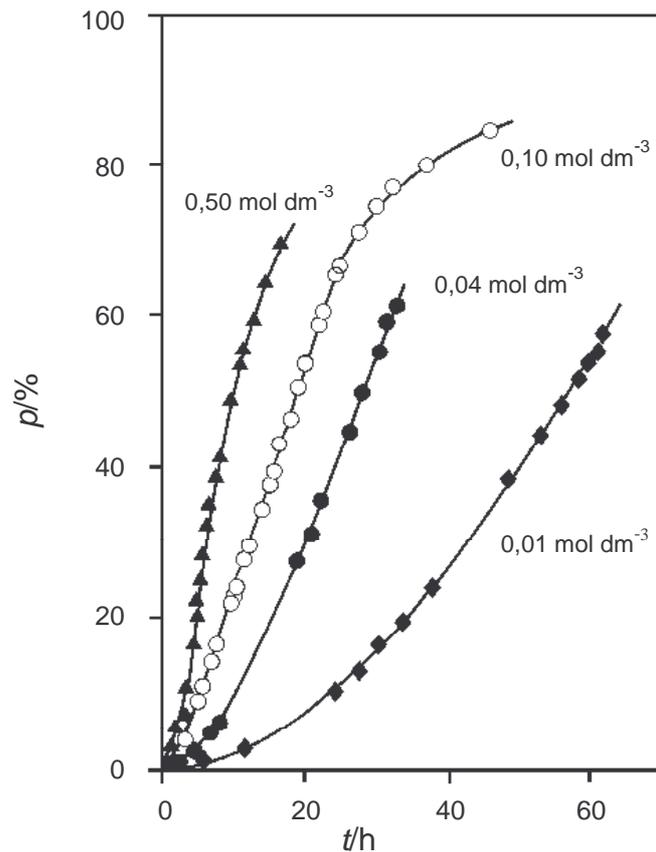


Abb. 3. Einfluss der Emulgatorkonzentration (Kaliumlaurat) auf die Emulsionspolymerisation von Isopren bei 323 K. Der Umsatz p ist als Funktion der Zeit t für vier Emulgatorkonzentrationen aufgetragen.

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion

R- und S-Sätze

Chemikalien	R-Sätze	S-Sätze
Styrol	R10, R20, R36/38	S23
Kaliumperoxodisulfat	R8, R22, R36/37/38, R42/43	S22, S24, S26, S37
Natriumdihydrogenphosphat Monohydrat	-	S24/25
Natriumdodecylsulfat	R11, R22, R36/38	S26, S36/37/39
Aluminiumsulfat Hexadecahydrat	R22, R36/37/38, R41, R51/53	S26, S29, S37/39, S61

R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.

R 10 Entzündlich.

R 11 Leichtentzündlich.

R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

R 41 Gefahr ernster Augenschäden.

R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.

R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.

R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S 22 Staub nicht einatmen.

S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.

S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

Polymerisation von Styrol mit Kaliumperoxodisulfat in Emulsion