

541.64 : 66.063.6

Emulsiopolymerisatie.

Ofschoon de polymerisatie in emulsie reeds voor de oorlog bekend was, is het vooral de grote behoefte aan synthetische rubber gedurende de oorlog geweest, die tot de technische toepassing op zeer grote schaal van dit procédé geleid heeft. In Maart 1941 liet de Rubber Reserve Company in de Verenigde Staten plannen ontwerpen voor installaties tot het bereiden van synthetische rubber met een totale capaciteit van 10.000 ton per jaar. In Mei van datzelfde jaar werden de plannen herzien en de capaciteit op 40.000 ton gebracht. Onmiddellijk na de aanval op Pearl Harbour (Dec. 1941) werd besloten tot een *vertienvoudiging* der productie, terwijl in het laatste oorlogsjaar meer dan 1.000.000 ton synthetische rubber bereid was, waarvan meer dan 90% via de emulsiopolymerisatie.

Uit de aard der zaak is hierover gedurende de oorlog weinig gepubliceerd en ook nu nog zijn de gegevens, die ons een inzicht kunnen geven in het verloop van dit belangrijke proces, betrekkelijk schaars.

Het schijnt daarom de moeite waard, te wijzen op een artikel van *W. D. Harkins* in *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1428, die voor het eerst een op vele feiten steunende theorie der emulsiopolymerisatie geeft. Ook zeer de moeite waard als overzichtartikelen, maar theoretisch toch minder ver gaand dan het artikel van *Harkins* zijn twee stukken van *W. P. Hohenstein* en *H. Mark* in *J. Polymer Sci* 1 (1946) 127, 549. Van de hand van referent zal in het Aprilnummer van *Plastica* ook een artikel over parelen-emulsiopolymerisatie verschijnen.

Het genoemde artikel van *Harkins* geeft bovendien een zeer curieuze kijk op de wijze van werken en samenwerken gedurende de oorlog. Herhaaldelijk vinden we feiten of stukken theorie vermeld als „private communication" van andere medewerkers aan het Rubber Reserve Program zoals *Mc. Bain*, *Kolthoff*, *Debye* en vele anderen. Het is dan ook geen wonder, dat de auteur in het begin van zijn artikel met de woorden „Although the ideas presented in the paper are believed to be those of the author..." er op wijst, dat het na jaren arbeid aan een gemeenschappelijk program, met veel onderlinge gedachtenwisseling, wel moeilijk is om aan prioriteitskwesties en geestelijke eigendom voldoende recht te laten weder-vaan.

Wenden wij ons thans echter tot de eigenlijke inhoud van het geciteerde artikel.

Het daarin ontworpen beeld geldt vooral voor de bereiding van GR — S rubber (copolymeer van butadiën en styreen) volgens de „mutual" of „standard formula", al worden ook vele andere gegevens gebruikt en mag verwacht worden, dat het ontworpen schema in beginsel voor alle emulsiopolymerisaties geldt.

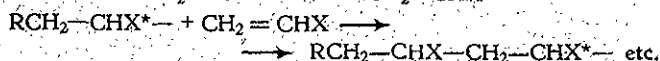
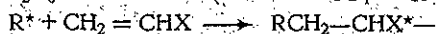
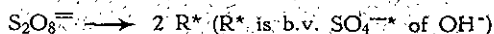
Standaard-mengsel voor de bereiding van GR — S (=Buna S) rubber.

Water	180 g
butadiën	75 g
styreen	25 g
zeep	5 g
kaliumpersulfaat	0.3 g
dodecylmercaptaan	0.5 g

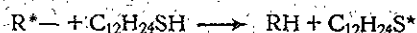
De polymerisatie wordt uitgevoerd door dit mengsel onder roeren bij een temperatuur van ongeveer 50° te laten reageren, waarbij na ongeveer 10 uur 90% van de monomeren gepolymeriseerd zijn. Men heeft dan een latex gekregen die, na coagulatie, op de ook voor natuurrubber gebruikelijke wijze verder verwerkt kan worden.

De rol der verschillende bestanddelen van het mengsel is de volgende. Butadiën en styreen zijn de monomeren, waaruit het copolymeer wordt opgebouwd. Zij worden in

het water geëmulgeerd met behulp van de zeep. Het persulfaat ontleedt langzaam en geeft daarbij radicalen, die de reactiekettingen starten.



Indien geen mercaptaan aanwezig is, ontstaan zeer lange, vermoedelijk ook vertakte, ketens met een moleculair gewicht van enige miljoenen. Deze producten zijn zeer moeilijk te verwerken. Het mercaptaan kan nu met een groeiende keten reageren, de groei hiervan stoppen, zelf in een radicaal overgaan en weer een nieuwe keten starten (chain-transfer).



De totale polymerisatiesnelheid (het monomeer verbruik) wordt dus door het mercaptaan niet verminderd, wel echter worden nu in plaats van één zeer lange, vele korte ketens gevormd met meer gewenste mechanische eigenschappen.

Waar het in het artikel van *Harkins* nu vooral om te doen is, is het vaststellen van de plaatsen waar zich de verschillende reacties afspelen. Daar zijn namelijk nogal wat mogelijkheden voor. We hebben naast elkaar een oliephase (de emulsiedruppels), een waterphase, waarin zeep als afzonderlijke moleculen maar ook als micellen is opgelost, terwijl, wanneer de reactie enige tijd aan de gang is, ook de daarbij gevormde latexdruppels als afzonderlijke plaats voor de reactie in aanmerking komen.

Harkins komt nu tot het volgende beeld. In het begin van de polymerisatie is het grootste deel van het monomeer in de vorm van betrekkelijk grote emulsiedruppels aanwezig. Een kleiner deel is in de zeepmicellen gesolubiliseerd, d.w.z. opgenomen tussen de paraffine-staarten in de zeepmicellen, zoals uit Röntgenwaarnemingen blijkt*). Tenslotte is een zeer klein gedeelte van het monomeer moleculair in het water opgelost.

De in het water opgeloste initiator vormt radicalen, die een reactieketting starten in het monomeer van de zeepmicellen. Het hier gevormde lange polymeer molecuul wordt uit de zeepmicel uitgestoten, omdat het in de zeepmicel niet voldoende ruimte heeft om zijn waarschijnlijkste vorm (kluwenmodel van *Kuhn*) aan te nemen.

Het uitgestoten polymeer neemt uit de omgeving monomeer op en vormt daarmee een zeer klein emulsiedruppeltje (latexdruppeltje) dat omringd en gestabiliseerd wordt door een monomoleculaire laag zeep. Het hiervoor nodige monomeer wordt geleverd door diffusie uit de grote oorspronkelijke monomeer druppels.

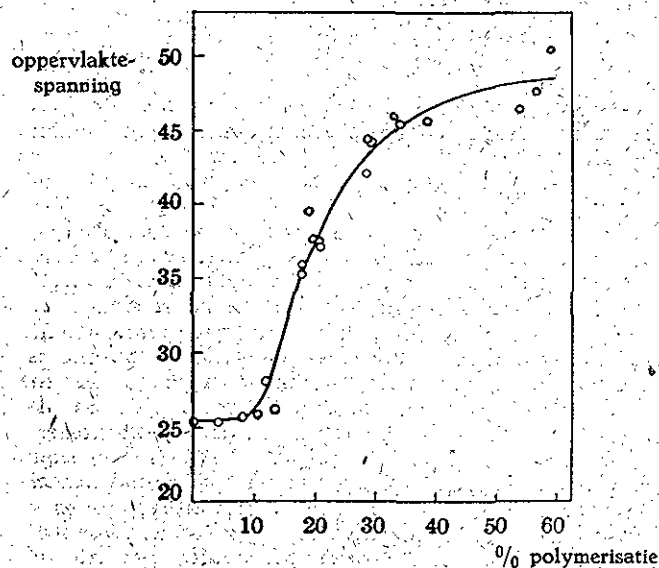
Ook de zeepmicellen kunnen na het uitstoten van polymeer opnieuw monomeer opnemen.

De in het water gevormde radicalen kunnen nu op twee verschillende plaatsen reactiekettingen starten, namelijk in de zeepmicellen of in de latexdruppels. In dit stadium van het proces groeien dus de reeds bestaande latexdruppels doordat de polymerisatie de verhouding monomeer/

*) Hier möge nog opgemerkt worden, dat *Harkins* voor de zeepmicellen een iets ander model gebruikt dan het bekende „sandwich model" van *K. Hess* en medew. *Harkins* neemt op grond van nieuwe Röntgenresultaten aan, dat in niet zeer geconcentreerde zeepoplossing de micellen bestaan uit één dubbele laag zeepmoleculen die de paraffine-staarten naar elkaar toekeren. De grote micellen van *Hess*, die uit een aantal van deze dubbele lagen bestaan, zouden pas in belangrijke mate optreden bij zeepconcentraties boven 8 of 10% en dus bij de gebruikelijke wijze van emulsiopolymerisatie niet aanwezig zijn.

polymeer verlaagt en er daarom voortdurend nieuw monomeer wordt opgenomen. Bovendien komen er uit de in de zeepmicellen gevormde polymeren steeds nieuwe latexdruppels bij.

De vele kleine latexdruppels hebben gezamenlijk een zeer groot oppervlak, dat geheel met een laag zeepmoleculen bedekt is. Al spoedig (bij de standaard formule na ongeveer 15% polymerisatie) is hiervoor zoveel zeep nodig, dat er niet voldoende meer over is om nog micellen te vormen. Van dit moment af vallen dus de zeepmicellen uit het polymerisatieproces weg en verloopt de reactie verder geheel in de latexdruppels. Er komen nu ook geen nieuwe latexdruppels meer bij, hetgeen door deeltjes tellingen bevestigd wordt. Bovendien daalt de vrije zeepconcentratie nog verder beneden de micelvormingsgrens, hetgeen zich afspiegelt in een oplopen van de oppervlaktespanning. Juist bij deze 15% polymerisatie begint de oppervlaktespanning, die (voor Na-oleaat als emulgator) in de eerste fase der polymerisatie praktisch constant 25 dynes/cm is, duidelijk toe te nemen. Zie figuur 1.



Oppervlaktespanning van het polymerisatiemengsel in dynes/cm tegen het percentage polymeer. Tot ongeveer 15% polymerisatie zijn nog zeepmicellen aanwezig en is de oppervlaktespanning dus laag. Na het opraken der zeepmicellen gaat de oppervlaktespanning oplopen.

In het hele proces spelen dus de oorspronkelijke monomeer emulsiedruppels een zeer passieve rol. Zij zijn eenvoudig voorraadschuren en leveranciers van monomeer ten behoeve van de zeepmicellen en de latexdruppels. Voordat de polymerisatie geheel ten einde is (bij de standaardformule bij 50—60% omzetting) zijn de monomeerdruppels geheel opgebruikt en is alle dan nog aan-

wezige monomeer in de latexdruppels opgenomen. Toch blijkt uit speciale proeven over de polymerisatie van afzonderlijke met het microscoop goed waar te nemen druppels monomeer, dat hierin wel enig polymeer gevormd wordt. Met het voortschrijden der polymerisatie in de waterfase wordt de druppel monomeer steeds kleiner, maar op de duur bereikt hij toch een constant volume en bestaat dan grotendeels uit polymeer. Deze constante grootte is zeker minder dan 1/100 van de oorspronkelijke, zodat ten hoogste 1/100 van het totale polymeer in de oorspronkelijke monomeerdruppels gevormd wordt.

Eén van de puzzles, die nog in de verklaring der emulsiopolymerisatie over zijn, is juist deze bijzondere geringe polymeervorming in de monomeerdruppels. Op grond van het ontworpen beeld zou men verwachten, dat de polymeervorming in de druppels en in de latexdeeltjes zich zouden verhouden ongeveer als de resp. oppervlakken. In werkelijkheid is de snelheid in de monomeerdruppel lager. Men kan hier denken aan de aanwezigheid van inhibitoren of remstoffen, die de radicalen wegvangen en die blijkens het bestaan van een inductieperiode in vrijwel elke polymerisatie heel moeilijk zijn te verwijderen. Zouden deze inhibitoren niet zo snel als de monomeren uit de monomeerdruppels weg diffunderen, dan is de kans op polymerisatie buiten de monomeerdruppels veel gunstiger dan er in.

Een andere moeilijkheid is het om nu ook quantitatief de polymerisatiesnelheid te verklaren. Dat dit één uiterst moeilijke opgave is, moge uit de volgende korte opmerkingen blijken, waarmee we dit overzicht beëindigen.

1. De aanwezigheid van remstoffen is moeilijk te vermijden, te moeilijker naarmate het reactiemengsel meer componenten bevat.

2. De polymerisatiesnelheid zal voor de micellen, de latexdeeltjes en het in ware oplossing aanwezige monomeer niet identiek zijn.

3. De polymerisatiesnelheid hangt zeker af van de verhouding monomeer/polymeer in de latexdeeltjes. Deze wordt zelf weer bepaald door de polymerisatiesnelheid, die monomeren wegneemt en de diffusie uit de grote druppels die monomeer doet toestromen.

4. Waar we hier vaak copolymerisatie bestuderen, is de verhouding der twee monomeren van belang. Daar beide door diffusie uit de monomeerdruppels naar de reactieplaatsen getransporteerd worden en de diffusiesnelheden niet identiek zijn, is zeker verschil in de verhouding der monomeren te verwachten tussen monomeerdruppels, latexdeeltjes en micellen.

Wil men echter in deze warwinkel een weg vinden, dan is een juist beeld van het gehele reactieverloop een eerste vereiste en dit heeft Harkins ons waarschijnlijk wel gegeven.

J. Th. G. Overbeek.

541.64:66.063.6

Emulsiopolymerisatie.

Ofschoon de polymerisatie in emulsie reeds voor de oorlog bekend was, is het vooral de grote behoefte aan synthetische rubber gedurende de oorlog geweest, die tot de technische toepassing op zeer grote schaal van dit procédé geleid heeft. In Maart 1941 liet de Rubber Reserve Company in de Verenigde Staten plannen ontwerpen voor installaties tot het bereiden van synthetische rubber met een totale capaciteit van 10.000 ton per jaar. In Mei van datzelfde jaar werden de plannen herzien en de capaciteit op 40.000 ton gebracht. Onmiddellijk na de aanval op Pearl Harbour (Dec. 1941) werd besloten tot een *vertienvoudiging* der productie, terwijl in het laatste oorlogsjaar meer dan 1.000.000 ton synthetische rubber bereid was, waarvan meer dan 90% via de emulsiopolymerisatie.

Uit de aard der zaak is hierover gedurende de oorlog weinig gepubliceerd en ook nu nog zijn de gegevens, die ons een inzicht kunnen geven in het verloop van dit belangrijke proces, betrekkelijk schaars.

Het schijnt daarom de moeite waard, te wijzen op een artikel van *W. D. Harkins* in *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1428, die voor het eerst een op vele feiten steunende theorie der emulsiopolymerisatie geeft. Ook zeer de moeite waard als overzichtsartikelen, maar theoretisch toch minder ver gaand dan het artikel van *Harkins* zijn twee stukken van *W. P. Hohenstein* en *H. Mark* in *J. Polymer Sci I* (1946) 127, 549. Van de hand van referent zal in het Aprilnummer van *Plastica* ook een artikel over parelen emulsiopolymerisatie verschijnen.

Het genoemde artikel van *Harkins* geeft bovendien een zeer curieuze kijk op de wijze van werken en samenwerken gedurende de oorlog. Herhaaldelijk vinden we feiten of stukken theorie vermeld als „private communication” van andere medewerkers aan het Rubber Reserve Program zoals *Mc. Bain*, *Kolthoff*, *Debije* en vele anderen. Het is dan ook geen wonder, dat de auteur in het begin van zijn artikel met de woorden „Although the ideas presented in the paper are believed to be those of the author . . .” er op wijst, dat het na jaren arbeid aan een gemeenschappelijk program, met veel onderlinge gedachtenwisseling, wel moeilijk is om aan prioriteitskwesties en geestelijke eigendom voldoende recht te laten weder-
 varen.

Wenden wij ons thans echter tot de eigenlijke inhoud van het geciteerde artikel.

Het daarin ontworpen beeld geldt vooral voor de bereiding van GR — S rubber (copolymeër van butadiëen en styreen) volgens de „mutual” of „standard formula”, al worden ook vele andere gegevens gebruikt en mag verwacht worden, dat het ontworpen schema in beginsel voor alle emulsiopolymerisaties geldt.

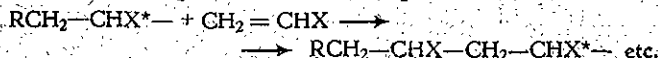
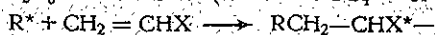
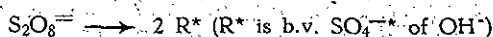
Standaard-mengsel voor de bereiding van GR — S
 (= Buna S) rubber.

Water	180 g
butadiëen	75 g
styreen	25 g
zeep	5 g
kaliumpersulfaat	0.3 g
dodecylmercaptaan	0.5 g

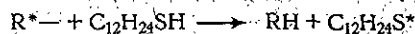
De polymerisatie wordt uitgevoerd door dit mengsel onder roeren bij een temperatuur van ongeveer 50° te laten reageren, waarbij na ongeveer 10 uur 90% van de monomeren gepolymeriseerd zijn. Men heeft dan een latex gekregen die, na coagulatie, op de ook voor natuurrubber gebruikelijke wijze verder verwerkt kan worden.

De rol der verschillende bestanddelen van het mengsel is de volgende: Butadiëen en styreen zijn de monomeren, waaruit het copolymeër wordt opgebouwd. Zij worden in

het water geëmulgeerd met behulp van de zeep. Het persulfaat ontleedt langzaam en geeft daarbij radicalen, die de reactiekettingen starten.



Indien geen mercaptaan aanwezig is, ontstaan zeer lange, vermoedelijk ook vertakte, ketens met een moleculair gewicht van enige miljoenen. Deze producten zijn zeer moeilijk te verwerken. Het mercaptaan kan nu met een groeiende keten reageren, de groei hiervan stoppen, zelf in een radicaal overgaan en weer een nieuwe keten starten (chain-transfer).



De totale polymerisatiesnelheid (het monomeer verbruik) wordt dus door het mercaptaan niet verminderd, wel echter worden nu in plaats van één zeer lange, vele korte ketens gevormd met meer gewenste mechanische eigenschappen.

Waar het in het artikel van *Harkins* nu vooral om te doen is, is het vaststellen van de plaatsen waar zich de verschillende reacties afspelen. Daar zijn namelijk nogal wat mogelijkheden voor. We hebben naast elkaar een oliephase (de emulsiedruppels), een waterphase, waarin zeep als afzonderlijke moleculen maar ook als micellen is opgelost, terwijl, wanneer de reactie enige tijd aan de gang is, ook de daarbij gevormde latexdruppels als afzonderlijke plaats voor de reactie in aanmerking komen.

Harkins komt nu tot het volgende beeld. In het begin van de polymerisatie is het grootste deel van het monomeer in de vorm van betrekkelijk grote emulsiedruppels aanwezig. Een kleiner deel is in de zeepmicellen gesolubiliseerd, d.w.z. opgenomen tussen de paraffine-staarten in de zeepmicellen, zoals uit Röntgenwaarnemingen blijkt*). Tenslotte is een zeer klein gedeelte van het monomeer moleculair in het water opgelost.

De in het water opgeloste initiator vormt radicalen, die een reactieketting starten in het monomeer van de zeepmicellen. Het hier gevormde lange polymeer molecuul wordt uit de zeepmicel uitgestoten, omdat het in de zeepmicel niet voldoende ruimte heeft om zijn waarschijnlijkste vorm (kluwenmodel van *Kuhn*) aan te nemen.

Het uitgestoten polymeer neemt uit de omgeving monomeer op en vormt daarmee een zeer klein emulsiedruppeltje (latexdruppeltje) dat omringd en gestabiliseerd wordt door een monomoleculaire laag zeep. Het hiervoor nodige monomeer wordt geleverd door diffusie uit de grote oorspronkelijke monomeer druppels.

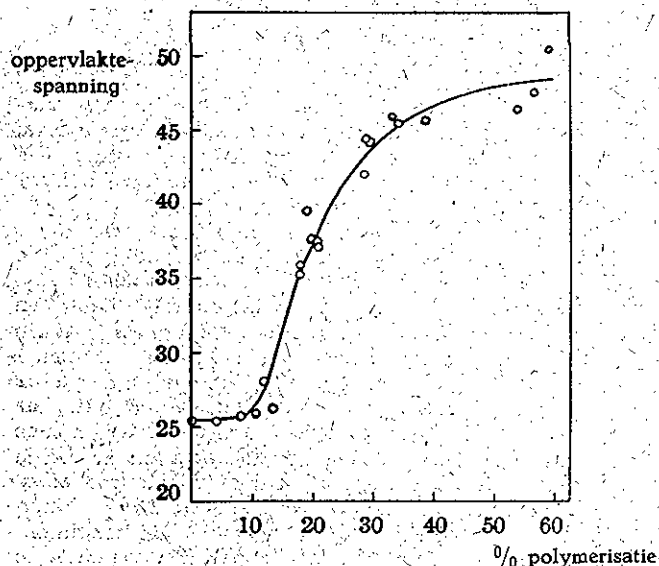
Ook de zeepmicellen kunnen na het uitstoten van polymeer opnieuw monomeer opnemen.

De in het water gevormde radicalen kunnen nu op twee verschillende plaatsen reactiekettingen starten, namelijk in de zeepmicellen of in de latexdruppels. In dit stadium van het proces groeien dus de reeds bestaande latexdruppels doordat de polymerisatie de verhouding monomeer/

*) Hier moge nog opgemerkt worden, dat *Harkins* voor de zeepmicellen een iets ander model gebruikt dan het bekende „sandwich model” van *K. Hess* en medew. *Harkins* neemt op grond van nieuwe Röntgenresultaten aan, dat in niet zeer geconcentreerde zeepoplossing de micellen bestaan uit één dubbele laag zeepmoleculen die de paraffine-staarten naar elkaar toekeren. De grote micellen van *Hess*, die uit een aantal van deze dubbele lagen bestaan, zouden pas in belangrijke mate optreden bij zeepconcentraties boven 8 of 10% en dus bij de gebruikelijke wijze van emulsiopolymerisatie niet aanwezig zijn.

polymeer verlaagt en er daarom voortdurend nieuw monomeer wordt opgenomen. Bovendien komen er uit de in de zeepmicellen gevormde polymeren steeds nieuwe latexdruppels bij.

De vele kleine latexdruppels hebben gezamenlijk een zeer groot oppervlak, dat geheel met een laag zeepmoleculen bedekt is. Al spoedig (bij de standaard formule na ongeveer 15% polymerisatie) is hiervoor zoveel zeep nodig, dat er niet voldoende meer over is om nog micellen te vormen. Van dit moment af vallen dus de zeepmicellen uit het polymerisatieproces weg en verloopt de reactie verder geheel in de latexdruppels. Er komen nu ook geen nieuwe latexdruppels meer bij, hetgeen door deeltjes tellingen bevestigd wordt. Bovendien daalt de vrije zeepconcentratie nog verder beneden de micelvormingsgrens, hetgeen zich afspiegelt in een oplopen van de oppervlaktespanning. Juist bij deze 15% polymerisatie begint de oppervlaktespanning, die (voor Na-oleaat als emulgator) in de eerste fase der polymerisatie praktisch constant 25 dynes/cm is, duidelijk toe te nemen. Zie figuur 1.



Oppervlaktespanning van het polymerisatiemengsel in dynes/cm tegen het percentage polymeer. Tot ongeveer 15% polymerisatie zijn nog zeepmicellen aanwezig en is de oppervlaktespanning dus laag. Na het opraken der zeepmicellen gaat de oppervlaktespanning oplopen.

In het hele proces spelen dus de oorspronkelijke monomeer emulsiedruppels een zeer passieve rol. Zij zijn eenvoudig voorraadschuren en leveranciers van monomeer ten behoeve van de zeepmicellen en de latexdruppels. Voordat de polymerisatie geheel ten einde is (bij de standaardformule bij 50—60% omzetting) zijn de monomeerdruppels geheel opgebruikt en is alle dan nog aan-

wezige monomeer in de latexdruppels opgenomen. Toch blijkt uit speciale proeven over de polymerisatie van afzonderlijke met het microscoop goed waar te nemen druppels monomeer, dat hierin wel enig polymeer gevormd wordt. Met het voortschrijden der polymerisatie in de waterfase wordt de druppel monomeer steeds kleiner, maar op de duur bereikt hij toch een constant volume en bestaat dan grotendeels uit polymeer. Deze constante grootte is zeker minder dan 1/100 van de oorspronkelijke, zodat ten hoogste 1/100 van het totale polymeer in de oorspronkelijke monomeerdruppels gevormd wordt.

Een van de puzzles, die nog in de verklaring der emulsiopolymerisatie over zijn, is juist deze bijzondere geringe polymeervorming in de monomeerdruppels. Op grond van het ontworpen beeld zou men verwachten, dat de polymeervorming in de druppels en in de latexdeeltjes zich zouden verhouden ongeveer als de resp. oppervlakken. In werkelijkheid is de snelheid in de monomeerdruppel lager. Men kan hier denken aan de aanwezigheid van inhibitoren of remstoffen, die de radicalen wegvangen en die blijkens het bestaan van een inductieperiode in vrijwel elke polymerisatie heel moeilijk zijn te verwijderen. Zouden deze inhibitoren niet zo snel als de monomeren uit de monomeerdruppels weg diffunderen, dan is de kans op polymerisatie buiten de monomeerdruppels veel gunstiger dan er in.

Een andere moeilijkheid is het om nu ook quantitatief de polymerisatiesnelheid te verklaren. Dat dit een uiterst moeilijke opgave is, moge uit de volgende korte opmerkingen blijken, waarmee we dit overzicht beëindigen.

1. De aanwezigheid van remstoffen is moeilijk te vermijden, te moeilijker naarmate het reactiemengsel meer componenten bevat.
2. De polymerisatiesnelheid zal voor de micellen, de latexdeeltjes en het in ware oplossing aanwezige monomeer niet identiek zijn.
3. De polymerisatiesnelheid hangt zeker af van de verhouding monomeer/polymeer in de latexdeeltjes. Deze wordt zelf weer bepaald door de polymerisatiesnelheid, die monomeren wegneemt en de diffusie uit de grote druppels die monomeer doet toestromen.
4. Waar we hier vaak copolymerisatie bestuderen, is de verhouding der twee monomeren van belang. Daar beide door diffusie uit de monomeerdruppels naar de reactieplaatsen getransporteerd worden en de diffusiesnelheden niet identiek zijn, is zeker verschil in de verhouding der monomeren te verwachten tussen monomeerdruppels, latexdeeltjes en micellen.

Wil men echter in deze warwinkel een weg vinden, dan is een juist beeld van het gehele reactieverloop een eerste vereiste en dit heeft Harkins ons waarschijnlijk wel gegeven.

J. Th. G. Overbeek.