

RUBRIEK WETENSCHAP

Over Emulsiepolymerisatie en
Parelpolymerisatie

Prof. Dr J. Th. G. OVERBEEK

van 't Hoff-Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht

Prof. Dr J. Th. G. Overbeek werd geboren in 1911 te Groningen, studeerde chemie aan de Rijks Universiteit te Utrecht, waar hij in 1933 het doctoralexamen aflegde.

Hij werkte in 1934/35 bij Prof. Errera te Brussel en in 1935/36 bij Prof. Kruyt te Gent. Van 1936 tot 1941 was hij assistent van Prof. Kruyt te Utrecht, waarna hij in 1941 cum laude promoveerde op een proefschrift getiteld: „De Theorie der Electrophorese; het Relaxatie-effect”.

Van 1941 tot 1946 was hij verbonden aan het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, waarna hij benoemd werd tot hoogleraar in de fysische scheikunde te Utrecht.

Zijn wetenschappelijk werk lag in het bijzonder op het gebied der colloïd chemie.

Behalve artikelen in de vaktijdschriften, publiceerde hij met Dr E. J. W. Verwey een boek over de stabiliteit van hydrophobe colloïden.



Summary:

Both emulsion and pearl polymerisation have the advantage over bulk polymerisation of a low viscosity of the system, whereby stirring and removal of heat are facilitated. The mechanism of these two modes of polymerisation is discussed.

Pearl polymerisation turns out to be essentially identical with bulk polymerisation. The process of emulsion polymerisation is, however, more complicated because here radical formation occurs in the water phase and then chain growth in the soap micelles and in the latex droplets.

For the sake of a clear understanding of the part played by the soap both in the micelles and in the monomolecular layers by which the emulsion is stabilised, the structure of soap solutions is discussed in some detail.

Résumé.

Une polymérisation ayant lieu en émulsion ou sous forme de perles (gouttes), est préférable au dessus d'une polymérisation ayant lieu en bloc ou dans une solution véritable, parce que, la viscosité de ce système restant basse, on peut plus facilement remuer la masse pendant la réaction et la tenir à une température requise. En observant de près le mécanisme de ces deux formes de polymérisation, il paraît, que, en principe, la polymérisation sous forme de perles et la polymérisation se produisant en bloc soient identiques. La polymérisation ayant lieu dans une émulsion représente un procédé beaucoup plus compliqué parce qu'ici, la formation des groupes radicaux a lieu dans la phase liquide, et le développement des chaînes dans les micelles de savon et dans les gouttelettes de latex. Pour obtenir une vue plus profonde dans le rôle du milieu savonneux, des micelles de savon aussi bien que des couches monomoléculaires de savon qui servent à stabiliser l'émulsion, la structure des solutions savonneuses est amplement discuté.

Inleiding.

Indien men zich realiseert, dat een groot deel van de productie van macromoleculen berust op het proces dat we emulsiepolymerisatie noemen, is het de moeite waard om na te gaan, hoe men tot dit proces gekomen

is en hoe de polymerisatiereacties zich in een emulsie afspelen.

Het is niet onwaarschijnlijk, dat de eerste pogingen om in emulsie te polymeriseren, die omstreeks 1910 verricht werden, de bedoeling hadden een product te bereiden, lijkend op

de natuurlijke latex, die immers ook een emulsie is. Als stabilisatoren voor deze eerste emulsies werden hydrophiele colloïden als eiwitten, arabische gom en dergelijke toegepast, waarbij we dus eigenlijk, zoals uit het vervolg blijken zal, niet met een emulsie-polymerisatie, maar met een parel-polymerisatie te maken hebben.

Toch was het succes van deze pogingen zeer gering, zoals trouwens in die jaren het polymerisatieproces in 't geheel nog slecht begrepen en daarmee slecht beheerst werd.

Toen bij de grote ontwikkeling van polymerisatieproducten in de laatste twee decennia, opnieuw naar de polymerisatie in emulsie gegrepen werd, lag het accent ook geheel anders dan ± 1910.

Een van de belangrijkste factoren, die tot het toepassen van de emulsie-polymerisatie leidden, was het feit dat het door de grotere snelheid van het polymerisatieproces en door de grotere hoeveelheden stof, die bij de technische toepassingen gepolymeriseerd werden, moeilijk werd om de polymerisatiewarmte af te voeren en de temperatuur van het reactiemengsel binnen de gewenste grenzen te houden.

Bij de polymerisatie van een vinylverbinding waarbij dus een dubbele binding tussen twee koolstofatomen vervangen wordt door twee enkele bindingen volgens



komt per gram molecuul van het monomeer ongeveer 15000 cal. vrij. Indien deze warmte niet afgevoerd zou worden, zou de temperatuur van het polymeriserende systeem oplopen tot zeer hoge waarden. Bij de polymerisatie van styreen zou b.v. de temperatuur ongeveer 400° kunnen stijgen.

Om deze grote hoeveelheid warmte snel af te kunnen voeren, zou men het systeem intensief moeten roeren. Dit wordt echter zeer bezwaarlijk, als de polymerisatie enigszins is voortgeschreden, omdat de viscositeit van het systeem dan door de aanwezigheid der lange ketens zo groot wordt. De voor de hand liggende kunstgreep het

reagerende systeem te verdueren met een inert oplosmiddel, b.v. helpt ons niet voldoende uitlijkheden, daar ook in oplosmiddelen viscositeit nog zo hoog kan zijn, het bovendien bezwaarlijk is grote hoeveelheden oplosmiddel te gebruiken, om dit zonder verliezen en kosten te verwijderen.

Verdunnen met water, monomeer en polymeer niet nodig zijn, dus het maken van een emulsie geeft welhaast de ideale oplossing. Het water zelf heeft reeds een grote warmtecapaciteit en kan de warmte calorieën opnemen zonder de temperatuur te stijgen. Bovendien behoudt het hele systeem een bepaalde viscositeit, zodat tot het einde de reactie toe de roering gemakkelijk blijft.

Nu kan men de polymerisatie van emulsie op twee principieel verschillende manieren uitvoeren, onder de namen *parel-polymerisatie* en *emulsie-polymerisatie*.

Deze twee methoden onderscheiden zich vooral door de aard der gebruikte stabilisatoren voor de emulsie en door het feit of de initiator van de polymerisatie, dus de stof die vrije radicalen levert, in water oplost of niet oplost.

Parel-polymerisatie.

Wanneer men in een olie¹⁾ en water zich in fijne druppels verdeelt, mengsel intensief roert, verdeelt en water zich in fijne druppels verdeelt elkaar. Van het type emulgator dat men toevoegt, hangt het af of de verdeling van water in olie wel die van olie in water stabiliseert. Waar het ons bij de parel-polymerisatie te doen is om een emulsie van olie b.v. styreen in water te maken, wordt als stabilisator toegevoegd een stof die waterig verdeeld kwarts, fijn verdeeld toniet, eiwitten of dergelijke stof toevoegt.

Vaak wenst men bij de parel-polymerisatie het monomeer niet in water op te lossen — een deeltjesgro

1) Onder olie verstaan we hier een niet water mengbare organische vloeistof.

van 1 mm. is b.v. zeer geschikt — zodat reeds met weinig en een weinig actieve stabilisator voor de emulsie volstaan kan worden, hetgeen het grote voordeel heeft dat deze stof of stoffen later ook gemakkelijk verwijderd kunnen worden.

Als initiator voor de polymerisatie gebruikt men een in de oliephase oplosbare stof, zoals benzoylperoxide. Het polymerisatieproces speelt zich dan dus geheel in de druppeltjes monomeer af. Daarin worden door de ontleding van het benzoylperoxide de eerste vrije radicalen gevormd; zij groeien uit tot lange ketens, terwijl tenslotte op volkomen dezelfde wijze als bij de polymerisatie in massa de ketengroei gestopt wordt doordat twee groeiende vrije radicalen elkaar ontmoeten en verzadigen.

Alle wetmatigheden, bekend uit de polymerisatie in massa of in ware oplossing, gelden dus ook hier.

De parelpolymerisatie is in wezen identiek met de polymerisatie in massa.

Het voordeel der parelpolymerisatie is dan ook vooral gelegen in de betere warmteafvoer, de constante temperatuur en daardoor constante eigenschappen van het verkregen product. Er treedt bij de parelpolymerisatie slechts één moeilijkheid op, waaraan wij even aandacht willen besteden. In 't begin der polymerisatie bestaan de druppels uit dun vloeibaar monomeer. Indien twee druppels elkaar ontmoeten kunnen zij samenvloeien tot een grotere druppel, die door het roerproces ook wel weer eens uit elkaar slaat. We bereiken zodoende, afhankelijk van roersnelheid en hoeveelheid emulgator, een vrij constante gemiddelde grootte der druppels.

Ook op 't eind der polymerisatie ontstaan geen moeilijkheden indien twee druppels elkaar ontmoeten. De massa is dan geheel of bijna geheel gepolymeriseerd en daardoor hard en weinig vervormbaar geworden. Indien twee parels met elkaar contact maken, blijft het contactvlak zeer klein en is een heel kleine kracht reeds vol-

doende om ze weer van elkaar los te trekken.

Halfweg de polymerisatie treedt echter een critiek stadium op. De druppels zijn dan taai vloeibaar en indien ze nu samenkomen is er kans, dat ze samenvloeien en niet meer gemakkelijk door roeren verdeeld worden. In dit stadium kan het voorkomen, dat het gehele polymerisatiemengsel „schift”, d.w.z. dat alle druppels aan elkaar kleven tot een grote tros en daarmee het gehele proces in de war sturen.

Juist om dit critieke stadium veilig door te komen, is toevoeging van een emulsie stabilisator nodig. Men kan zich daarbij de werking van een stof als bentoniet als volgt voorstellen. Op de druppels worden de stukjes bentoniet geadsorbeerd. Maar doordat bentoniet toch overwegend hydrofiel is, steekt het grootste deel van het bentoniet in het water uit. Elk paréltje is als het ware bezet met een laag stekels of buffers en als twee parels elkaar ontmoeten, raken hoogstens de bentonietdeeltjes elkaar, zonder dat er contact tussen de eigenlijke oliedruppels, met alle fatale gevolgen van dien, ontstaat.

Behalve het toevoegen van emulsie stabilisatoren worden andere middelen gebruikt om de „kleefperiode” veilig door te komen. Toevoegen van 25—30 % glycerol aan de waterphase verhoogt de viscositeit zodanig, dat de bewegelijkheid der druppels en daarmee de kans op botsingen aanzienlijk verminderd wordt. Verder is het mogelijk de dichtheid van het dispersiemilieu gelijk te maken aan die van de druppels waardoor de gevaarlijke hogere concentratie aan druppels boven (of onder) in het reactiemengsel voorkomen worden.

Is de polymerisatie geheel afgelopen, dan worden de nu harde parels goed gewassen, waarbij de emulgator verwijderd wordt, en gedroogd. Het verkregen product kan nu verder op verschillende wijzen verwerkt worden, b.v. door vormgeving bij hoge temperatuur. Maar op dit onderwerp willen we hier niet nader ingaan.

Figuur 1 vertoont een foto van parels van polystyreen. Men ziet hoe mooi homogeen deze bereid kunnen worden. De enkele witte vlekjes op de parels zijn nog onverwijderde restjes bentoniet. De elektrische eigenschappen van het op deze wijze bereide polystyreen zijn voortreffelijk en doen voor die van het in massa gepolymeriseerde styreen niet onder. In tegenstelling hiermee is het bij een door emulsiepolymerisatie bereid polystyreen moeilijk de laatste resten bijmengselen te verwijderen, waardoor dit product wat grotere dielectrische verliezen vertoont.

Emulsiepolymerisatie.

De eigenlijke emulsiepolymerisatie onderscheidt zich van de parelpolyme- risatie, zoals boven reeds is opgemerkt, vooral door de toepassing van een in water oplosbare initiator en voorts door het gebruik van een betrekkelijk hoog gehalte aan zeep als emulgator. We zullen zien, dat hierdoor de poly- merisatie op geheel andere wijze ver- loopt en niet meer beschreven kan worden als identiek met de polymeri- satie in massa.

Het standaardrecept voor de be- reiding van GR-S rubber in de Ver- enigde Staten volgens hetwelk ge- durende de oorlog zeer grote hoevee- lheden kunstrubber bereid zijn, luidt als volgt (in gewichtshoeveelheden):

water 180
 styreen 25
 butadieën 75
 zeep = emulgator 5
 kaliumpersulfaat = initiator 0,3
 dodecylmercaptaan = „modifier” 0,5

De polymerisatie wordt bij een tem- peratuur van de orde van 50° uitge- voerd en is na 10—20 uur voltooid.

De vrije radicalen, die de polymeri- satiereactie in gang moeten zetten¹⁾, worden geleverd door het $K_2S_2O_8$, dat ontleden kan b.v. tot $K_2SO_4 + SO_4$ radicalen. Men voegt ook wel een reducerende stof als thiosulfaat of sul-

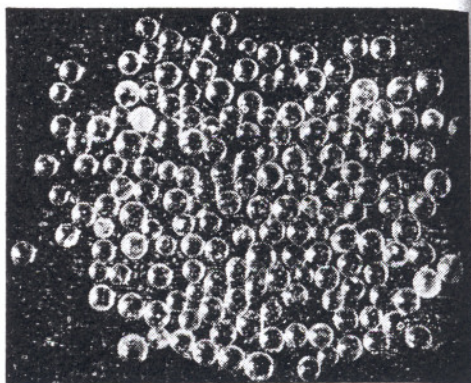


Fig. 1. Parels van polystyreen.

Uit W. P. Hohenstein en H. Mark,
J. Polymer Sci. I, (1946) 132.

fiet toe, waarbij de radicaalvorming vlot verloopt volgens $S_2O_8^{2-} = + S_2O_3^{2-} = SO_4^{\cdot -} + (SO_4^{\cdot -})^* + (S_2O_3^{\cdot -})^*$.

Deze radicalen ontstaan dus overal in de waterphase en men moet zich nu afvragen, hoe ze bij het mono- styreen komen om de reactieketen te starten. Hiervoor bestaan in beginsel drie mogelijkheden:

- Het vrije radicaal kan naar de grens van water en emulsie druppel dif- funderen en daar met het styreen of butadieën reageren.
- Het vrije radicaal reageert met het toch altijd zij het ook in zeer kleine concentratie in het water opgeloste monomeer, dat dan verder met in water opgelost monomeer reageert of op zijn beurt de emulsiedruppel opzoekt en daar verder groeit.
- Ook in de zogenaamde zeepmicellen is monomeer opgelost en ook daar zou dus de reactie kunnen verlopen.

Om mogelijkheid c., die in 't begin- stadium der polymerisatie de belang- rijkste blijkt te zijn, goed te kunnen bespreken, is het nodig hier een korte bespreking van de bouw en eigen- schappen van zeepoplossingen tussen te voegen.

Zeepoplossingen.

Werden oorspronkelijk onder zeep alleen verstaan de alkalizouten van hogere vetzuren, later zijn ook allerlei andere stoffen met zepeigenschappen gesynthetiseerd. Al deze stoffen heb-

¹⁾ Voor de huidige theorie over het mechanisme der kinetica zie men het artikel van Drs J. G. Keppler in het voorgaande nr. van *Plastica* (I (1948) 90).

Is kenmerk in hun bouw, dat n hydrophiele groep bevatten, n groep die zich „thuis voelt” ter, de COO^- groep in de vet- de SO_3^- groep of gesubstitu- ammonium groep in de kunst- zepen. Daarnaast hebben de een lange koolwaterstofketen (of eel koolwaterstofringen), die en uitgesproken hydrophoob of afstotend, olieachtig karakter Door deze lange vetstaart kun- e zeepmoleculen slechts in zeer te mate in water opgelost n.

er toch geconcentreerde oplos- van zepen bereid kunnen wor- s te danken aan een bijzondere chap der zeepoplossingen, n.l. aarin het grootste deel van de niet als vrije moleculen maar onglomeraten, de *zeepmicellen* zig zijn. De Amerikaanse onder- : *Mc. Bain* heeft in de twintiger baanbrekend onderzoek over de verricht en de aanwezigheid micellen bewezen. Door onder- van vele zijden zijn wij thans op de hoogte van hun bouw. micellen keren de zeepmoleculen etstaarten naar elkaar toe, waar- aan het hydrophobe karakter groepen toegegeven wordt. Aan nitenkanten van het micel zijn e hydrophiele groepen aanwezig, uist graag in het water zitten als het ware de gehele micel ter oplosbaar maken.

grond van Röntgendiffractie gen aan zeepoplossingen door *Philippoff, Stauß*, later uitge- en bevestigd door Amerikaanse zoekers onder wie vooral *Harkins* men valt, kon bewezen worden, e zeepmoleculen in de micel op natige wijze bijna als in een l gerangschikt zijn.

totale beeld der zeepoplossingen nu door de figuren 2a, 2b en rduidelijkt.

zeer verdunde oplossingen zijn ije zeepionen aanwezig (fig. 2a). iets geconcentreerdere oplossingen i daarnaast platte micellen, be- le uit twee lagen zeepmoleculen,

met de polaire groep aan de buiten- kant (fig. 2b).

Bij nog hogere concentratie ver- enigen zich meer lagen van deze platen, die zich met de polaire kan- ten naar elkaar toe keren en waarbij een waterlaag tussen de polaire groe- pen aanwezig blijft. Dit zijn wat men gewoonlijk de zeepmicellen noemt (fig. 2c).

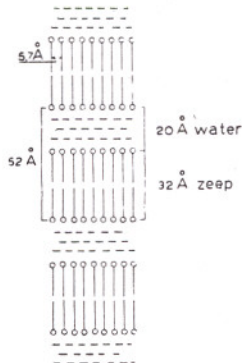
Fig. 2. Schematische voorstelling van een zeep- oplossing met micellen.



- a. Vrije zeepmoleculen, in zeer verdunde oplossing. De streep stelt de paraffinestaart voor, het kringetje de hydrophiele kop.



- b. Plaatvormige micellen, bestaande uit twee lagen zeepmoleculen in iets geconcentreerdere oplossingen.



- c. Grote micellen, bestaande uit enige lagen zeep- moleculen, telkens gescheiden door een laagje water. Dit zijn de micellen die vooral in de meer geconcentreerde oplossingen op de voorgrond treden. De getallen gelden voor een oplossing van ongeveer 25 % K-lauraat en zijn uit Röntgen- diffractie-metingen bepaald.

Als men nu de oplosbaarheid van een „olie”, dus een stof met kool- waterstofkarakter in een zeepoplossing bepaalt, blijkt deze aanmerkelijk hoger te zijn dan in water, tenminste, indien de zeepconcentratie zo hoog is dat micellen¹⁾ aanwezig zijn. De olie wordt

¹⁾ Zowel de platte micellen van fig. 2b, als de dikke van fig. 2c verhogen de oplosbaarheid van de olie.

door de zeep *gesolubiliseerd*. Uit Röntgenmetingen blijkt, dat daarbij de zeepmicel dikker wordt en het ligt dan voor de hand aan te nemen, dat de olie een plaats vindt tussen de einden der koolwaterstofstaarten.

Figuur 3 geeft schematisch de bouw dezer oliebevattende zeepmicellen weer.

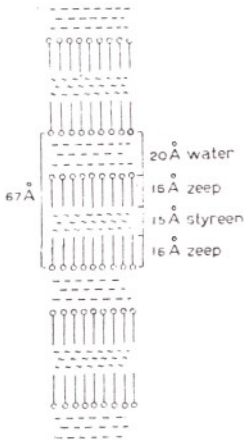


Fig. 3. Schematische voorstelling van de solubilisatie van styreen in zeepmicellen.

De hoeveelheid olie die zo gesolubiliseerd kan worden, hangt enigszins af van de structuur en grootte der oliemoleculen, maar is van de orde van 0,25 gram olie per gram zeep.

Schudt men een grotere hoeveelheid olie met de zeepoplossing, dan treedt een nieuw verschijnsel op. De olie wordt *geëmulgeerd*. Door het schudden wordt de olie in fijne druppels verdeeld en deze druppels vloeien niet weer samen tot een samenhangende vloeistofmassa.

Visueel is er een heel duidelijk onderscheid tussen de zeepoplossing waarin olie gesolubiliseerd is en de emulsie. De eerste is n.l. doorzichtig, practisch helder, de tweede echter troebel, hetgeen er op wijst, dat er in de emulsie veel grotere deeltjes aanwezig zijn. Ook met het microscoop is hetzelfde onderscheid waar te nemen. Emulsiedruppels zijn te zien, dus groter dan $\sim 0,5 \mu$. In een gesolubiliseerd systeem is zelfs met een ultramicroscoop geen structuur te ontdekken.

Dat de oliedruppels in een zeepoplossing niet samenvloeien, terwijl ze

dat in water wel doen, berust weer op de dubbelnatuur der zeepmoleculen. Een zeepmolecule zit bijzonder graag op het grensvlak olie-water, omdat de paraffinestaart dan in de oliephase kan steken en de hydrophiele kop in het water. De oliedruppel is dus door een, één molecuul dikke, laag zeep omgeven. Deze zeepmoleculen zijn evenals de zeepmoleculen in ware oplossing geïoniseerd, d.w.z. het Na of K-ion begeeft zich in het water en de carboxylgroep of de sulfonzuurgroep blijft met een negatieve lading op het olieoppervlak achter. Daardoor krijgt de oliedruppel een sterke negatieve lading en als nu twee oliedruppels in elkaars buurt komen, stoten zij elkaar af en kunnen niet tot contact komen, waardoor het samenvloeien belet wordt.

Emulsiepolymerisatie (vervolg).

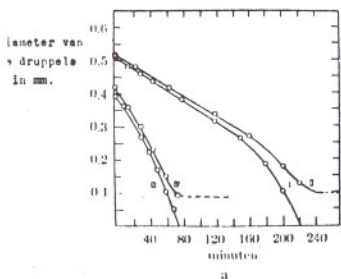
Keren wij thans na deze uitweiding over de zeepoplossing weer tot de emulsiepolymerisatie terug. Daarbij wordt ook een olie, n.l. het te polymeriseren monomeer of mengsel van monomeren geschud met een zeepoplossing. Een klein deel van de olie wordt in de zeepmicellen gesolubiliseerd, een groot deel van de olie wordt geëmulgeerd tot druppels met een diameter van 1μ en groter, terwijl ook nog een zeer klein gedeelte van de olie in ware oplossing gaat.¹⁾

Het radicalen leverende persulfaat is in het water en voor een klein gedeelte misschien ook in de waterlagen der zeepmicellen aanwezig.

Om een keus te maken uit de drie hierboven genoemde mogelijkheden voor de polymerisatie moeten wij o.a. met twee belangrijke experimenteel geconstateerde feiten rekening houden. Ten eerste is de polymerisatiesnelheid in 't begin evenredig met de zeepconcentratie, ten tweede blijkt gedurende de polymerisatie de afmeting der zichtbare emulsiedruppels regel-

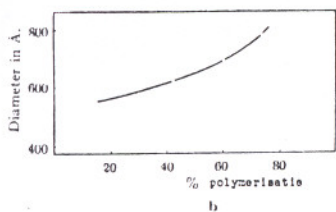
¹⁾ Bij sommige monomeren als b.v. vinylacetaat die beter in water oplossen, is het in ware oplossing aanwezige deel belangrijk groter dan bij styreen, butadien en dergelijke zeer weinig hydrophiele monomeren.

af te nemen, terwijl daarnaast zeer kleine druppeltjes (latex) worden, die uit een mengsel van polymeer en monomeer bestaan. Het eerste feit wijst er duidelijk op dat het in de zeepmicellen aanwezig monomeer, waarvan de hoeveelheid overeenredig met de micelconcentratie is en dus, daar praktisch alle monomeer in de micel aanwezig is, met de concentratie, rechtstreeks aan de polymerisatie deelneemt. Uit het tweede feit blijkt, dat de emulsiedruppels als zij van monomeer dienst doen de micellen verbruikte monomeer aanvullen, waarbij dus de snelheid der druppels voortdurend



a. Afname van de diameter van druppels van monomeer door diffusie.

van isopreen in water.
 fusie van isopreen in water dat ook persulfaat bevat. De druppel verdwijnt niet geheel, omdat zich enig polymeer in de druppel gemiddeld heeft.
 fusie van isopreen in zeepoplossing (3% aëraat).
 fusie van isopreen in zeepoplossing die ook persulfaat bevat. Door de aanwezigheid van de zeepmicellen, die het uit de druppel weg diffunderende monomeer opnemen, is de diffusiesnelheid groter (steilere curve). Ook hier betreft curve III de x-as, terwijl curve IV dat doet.



b. Toename van de diameter der polymeren (latex deeltjes) bij de emulsie polymerisatie van styreen. Let op het verschil in schaal der ordinaten, fig. 4a en 4b.

Uit W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1441, 1442.

de polymerisatie van de in ware

oplossing aanwezige monomeren slechts een 'ondergeschikte rol kan spelen, bewijst het feit dat de polymerisatie van een verzadigde oplossing van styreen in water bij dezelfde persulfaatconcentratie, die in de emulsie gebruikt wordt, slechts uiterst langzaam verloopt.

Een uit het persulfaat gevormd radicaal komt dus door diffusie in een micel terecht (eventueel na in de waterfase reeds met één of enkele monomeermoleculen gereageerd te hebben) en laat het in de micel aanwezige monomeer snel tot een lange keten groeien.

Deze lange keten kan nu niet meer in de micel blijven. Weliswaar heeft de keten evengoed paraffinekarakter als de afzonderlijke monomeren, maar we weten uit de eigenschappen van ware oplossingen van lange ketens of uit de elasticiteit van stoffen, die uit lange ketens zijn opgebouwd (rubber), dat zo'n lange keten zich tracht op te rollen tot een los kluitje, dat een veel grotere diameter zou hebben dan waarvoor in de zeepmicellen plaats beschikbaar is. Men zou het zelfs zo kunnen formuleren, dat de lange keten, eenmaal in de micel gevormd, in ongeveer dezelfde toestand is als een keten in sterk gerekte rubber. Bij de contractie van de keten vindt noodzakelijk een zijdelingse expansie plaats en daardoor drukt de lange keten de zeepmicel uit elkaar.

Een aardig bewijs voor dit beeld wordt gegeven door een proef van *Mattoon*.

Aan een zeepoplossing wordt juist zoveel styreen toegevoegd als in de micellen gesolubiliseerd kan worden. Echte emulsiedruppels zijn dus niet aanwezig. Uit een Röntgenopname blijkt, dat de zeepmicellen ongeveer 15 Å dikker geworden zijn door opname van styreen. Wordt nu het styreen gepolymeriseerd, hetzij door opzettelijk toevoegen van een initiator als $K_2S_2O_8$ of ook door langdurige bestraling met Röntgenstralen, dan nemen de micellen blijkens Röntgenonderzoek weer hun normale dikte aan, terwijl tevens de oplossing troe-

beler wordt door het ontstaan van latexdeeltjes. Wordt opnieuw wat monostyreën aan het mengsel toegevoegd, dan kunnen de micellen dit weer opnemen, waarbij hun afmeting weer met ongeveer 15 Å toeneemt.

De in de micel gevormde keten gaat nu dus, misschien met enkele andere ketens en zeker met nog ongepolymeriseerd monomeer een minuscuul emulsiedruppeltje vormen, dat van buiten natuurlijk weer met een laag zeep bedekt wordt. Zowel de micel waaruit de keten zo juist is uitgestoten als de keten zelf hebben een tekort aan monomeer en zullen dit dus opnemen, in de eerste plaats uit de omringende ware oplossing van monomeer. Deze raakt echter zelf al heel gauw uitgeput, zodat uiteindelijk monomeer uit de oorspronkelijke grote emulsiedruppels naar de waterphase en vandaar naar micel en naar het kleine emulsiedruppeltje overgaat.

Zo wordt dus verklaard, dat de oorspronkelijke monomeerdruppels bij de polymerisatie kleiner worden. Bovendien komen er vele zeer kleine latexdruppels, die de lange ketens bevatten, bij. Daar vele kleine druppeltjes een groter oppervlak hebben dan enkele grote, wordt er meer en meer zeep gebruikt voor de vorming van zeeplagen aan de grens olie-water en lang voordat het polymerisatieproces dan ook beëindigd is, (in het standaardrecept bij 15--20 % polymerisatie) is practisch alle zeep hiervoor nodig en zijn dus de micellen uit de oplossing verdwenen.

Van dat moment af neemt de polymerisatie een enigszins ander verloop. Het uit persulfaat gevormde radicaal moet nu aan een olie-water grensvlak komen om verder te kunnen groeien. Daar de vele kleine emulsiedruppels met elkaar het grootste deel van het grensvlak vormen, zal meestal de verdere polymerisatie in de reeds aanwezige latexdeeltjes plaats vinden. Het blijkt o.a. uit electronenmicroscopisch onderzoek, waarmee men de kleine latexdeeltjes kan tellen, dat zolang nog zeepmicellen aanwezig zijn, het aantal latexdeeltjes toeneemt en dat,

zodra de micellen op zijn, er geen nieuwe latexdeeltjes meer bij komen, maar alleen de reeds bestaande deeltjes verder groeien door monomeer opname uit de grote druppels.

In overeenstemming met dit beeld is het feit, dat de oppervlaktespanning van de emulsie eerst zeer laag is, tot ruim 10 % polymerisatie laag blijft, om daarna op te gaan lopen. Zie figuur 5.

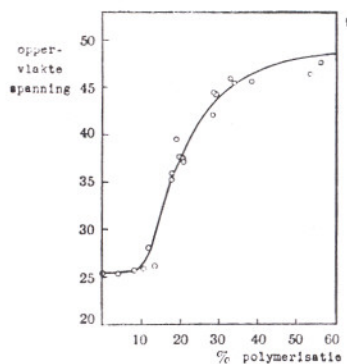
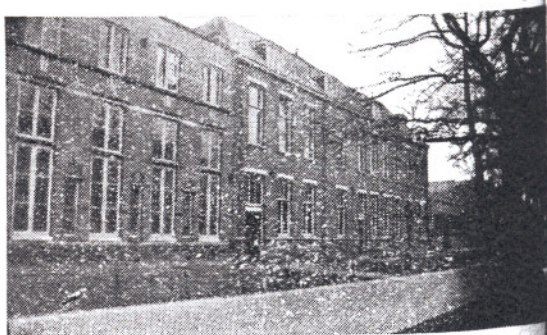


Fig. 5. Verandering van de oppervlaktespanning (in dynes/cm) bij de polymerisatie van isopreen-styreën in Na-oleaat oplossing. Als 10--15 % van het monomeer omgezet is, zijn de micellen verbruikt en begint de oppervlaktespanning op te lopen.

Uit W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1438.

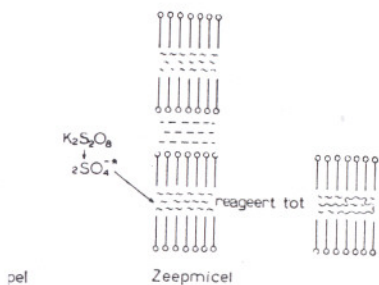
Als men in aanmerking neemt, dat de oppervlaktespanning van een zeepoplossing in het concentratiegebied waar geen micellen zijn, snel afneemt met toenemende concentratie en in 't micellengebied practisch constant is, dan bewijst figuur 5, dat slechts in het eerste deel der polymerisatie micellen aanwezig zijn en dat bij de verdere polymerisatie niet alleen de micellen



Het Van 't Hoff Laboratorium, Sterrenbosch 19, Utrecht

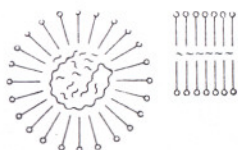
n zijn, maar ook de vrije ntratie nog verder afneemt. lkommen in overeenstemming overgaan van monomeer uit e) emulsiedruppels naar de latexdruppels, waardoor het ervlak der druppels toeneemt eeds meer zeep geabsorbeerd n koste van de nog aanwezige pmoleculen.

ur 6 is het gehele polymereces nog eens schematisch in bracht.

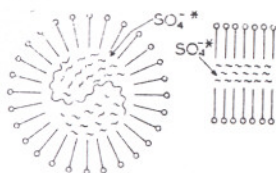


pel
14

r wordt uitgestoten, de zeepmicel i aan monomeer.



ie polymeer druppel als de zeepmicel er monomeer op uit de grote druppels n elk weer verder met nieuwe radi-



het polymerisatieproces geheel ken is, hebben we dus een latex n, die vele fijne polymeerdrupbevat, geëmulgeerd door zeep. an nu deze latex op dezelfde erder verwerken als met natuurtex het geval is. Dus of de

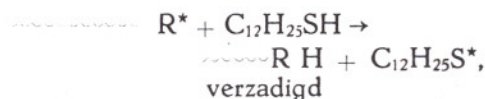
latex als zodanig gebruiken, of de latex coaguleren met zuren of zouten (ook alcohol wordt hiervoor gebruikt), het gevormde praecipitaat wassen en dit verder behandelen als natuurrubber.

Tenslotte zijn er nog enkele losse punten, die even onze aandacht vragen. Eén daarvan is de betekenis van de modifier.

Rol van de modifier.

Indien men volgens bovenstaand recept, doch zonder modifier polymeriseert, ontstaat er rubber, die zeer moeilijk te kalanderen is. Dit komt omdat de ketens tot een té grote lengte uitgegroeid zijn en door de nu eenmaal onvermijdelijke vertakkingen (butadien heeft twee actieve plekken!) zeer uitgebreide netwerk structuren zijn ontstaan, die het product de eigenschappen van een te ver ge vulcaniseerde rubber geven. De modifier dient nu om zonder het polymerisatieproces te vertragen de ketengroei binnen gewenste grenzen te houden.

Een groeiende keten, die aan zijn einde een vrije valentie heeft, kan zowel tegen een molecuul monomeer als tegen een molecuul mercaptaan (de modifier) botsen en daarmee reageren. Bij de botsing met het mercaptaan speelt zich de volgende reactie af,



waarbij dus de groeiende keten verzadigd wordt, maar tegelijkertijd het mercaptaan in een radicaal overgaat, dat zelf weer een keten zal starten, die op zijn beurt na een zekere groei weer tegen een mercaptaan botst en een volgende keten aan 't groeien zet en zo vervolgens.

Hierbij zet dus 1 radicaal, gevormd uit het $K_2S_2O_8$, precies evenveel moleculen monomeer om als zonder de aanwezigheid van het mercaptaan, maar inplaats van één al te lange keten ontstaan nu een aantal kortere, met meer gewenste mechanische eigenschappen.

Een nog niet genoemd voordeel van

de emulsiopolymerisatie is ook, dat men er in korte tijd een polymeer met betrekkelijk hoog moleculair gewicht mee kan bereiden. Indien in een latexdruppeltje, dus in een mengsel van reeds gevormd polymeer met monomeer een radicaal komt, groeit daarin een nieuwe keten met ongeveer dezelfde snelheid, die de ketengroei ook bij een polymerisatie in massa heeft. De stopreactie echter, die het ontmoeten van twee groeiende ketens vereist, is in een klein latexdruppeltje veel onwaarschijnlijker dan in een grote massa, omdat de kans klein is, dat in zo'n latexdruppeltje twee radicalen tegelijk zullen groeien. Daardoor kan in een emulsiopolymerisatie een grote productie van radicalen toegelaten worden, zonder dat dit een te lage polymerisatiegraad tengevolge heeft.

Het enorme technische belang van de emulsiopolymerisatie moge nog uit de volgende cijfers blijken.

In het laatste jaar van de oorlog was de productie van synthetische rubber in de Verenigde Staten groter dan 1.000.000 ton. Hiervan was ongeveer 7/8 GR-S-rubber, het copolymeer van butadien en styreen en ongeveer 1/20 GR-M rubber, een polymeer van chloropreen, die beiden door emulsiopolymerisatie bereid worden.

Ofschoon de productie van synthetische rubber na de oorlog aanmerkelijk ingekrompen is, was volgens een recente opgave het verbruik in 1947 toch nog meer dan 500.000 ton.

LITERATUUR

Over Parel en Emulsie Polymerisatie.

W. P. Hohenstein en H. Mark, Polymerization of olefins and diolefins in suspension and emulsion. *J. Polymer Sci.*, 1 (1946) 127, 549.

W. D. Harkins, A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, (1947) 1428.

M. L. Corrin, Kinetic treatment of emulsion polymerization. *J. Polymer Sci.*, 2 (1947) 257.

Over zeepoplossingen.

G. S. Hartley, Aqueous solutions of paraffin-chain salts. Paris, Hermann et Cie. 1936.

J. W. Mc. Bain, Solubilization and other factors in detergent action. *Advances in Colloid Science I*, 99, New York, Interscience, 1942.

MEDEDELINGEN

Naar wij vernemen, heeft het U.S. Department of Commerce dd. 15-1-48 bekend gemaakt, dat met ingang van 1 Maart 1948 voor alle exportzendingen naar Europa een uitvoervergunning vereist is.

Verscheppingen kunnen dus niet plaats vinden, alvorens deze gedekt worden door een exportvergunning van Washington. De tijdsduur voor het verkrijgen van een dergelijke vergunning wordt op ca. 2 weken geschat.

Op de aanvraag moet door de Amerikaanse exporteur ook het nummer van de invoervergunning van het betreffende Europese land worden vermeld.

Het is dus zaak van de Hollandse importeur, bij bestellingen in Amerika steeds ten spoedigste het nummer van de verkregen invoer- en deviezenvergunning mede te delen.

Prof. H. Mark uit Brooklyn, U.S.A., momenteel wel de meest bekende specialist op het gebied der macromoleculaire chemie, bezoekt van 7 tot 10 Mei ons land. Hij houdt voordrachten in Groningen, Utrecht, Amsterdam, Delft en Eindhoven.

Belangstellenden in de voordracht te Delft op Maandag 10 Mei, 's-ochtends om 10 uur, kunnen introductie aanvragen bij het Kunststoffeninstituut T. N. O., Wetenschappelijke afdeling.

Volgens een mededeling in het Financieel Dagblad zal de N.V. Internationale Kunsthoorn Industrie te Voorschoten over het eerste boekjaar een dividend uitkeren van 5 0/0.

Voorts zal de I.K.I. overgaan tot vergroting van het maatschappelijk kapitaal. Aan aandeelhouders zal worden voorgesteld het kapitaal te verhogen van 1 miljoen tot 5 miljoen.

WEEKMAKERS

Lankro-Chemicals Ltd., Eccles-Manchester, Engeland biedt aan butylacetyl- en butyl-phtalyl-butyl-ricinoleaten. Prijs £ 330.— per ton f.o.b. Britse haven. Lankro wordt in Nederland vertegenwoordigd door het Nederlandse Verkoopkantoor voor Chemische Producten, N.V., Amsterdam.