



## Doctoral Thesis

# Preparation of $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylate) macromer and its application in emulsion polymerization key learnings about radical desorption

**Author(s):**

Grady, Michael Charles

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001772866> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Preparation of  $\omega$ -Unsaturated Oligo(methyl methacrylate) Macromer and its Application in Emulsion Polymerization:  
Key Learnings About Radical Desorption**



DISSERTATION  
submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE  
ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by

MICHAEL CHARLES GRADY

M.Sc. Chemical Engineering, University of Pennsylvania, U.S.A.  
born Januray 17, 1959  
citizen of the United States of America

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Ulrich W. Suter, examiner  
Dr. Robert R. Matheson Jr., co-examiner  
Prof. Dr. W. Harmon Ray, co-examiner

ZÜRICH, 1996

*Ulrich W. Suter*  
*5. Mai 1997*

## Kurzfassung

Die Emulsionspolymerisation wird durch eine komplexe Mischung von physikalischen und chemischen Reaktionen gekennzeichnet. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Austausch von Radikalen zwischen Latex-Teilchen und wässriger Phase. In der vorliegenden Arbeit werden neuartige Kettenübertrager, durch Kobalt-katalysierte Kettenübertragung erzeugte  $\omega$ -ungesättigte Oligo(methylmethacrylate), dazu verwendet, den Austritt von Radikalen aus den Latex-Teilchen zu erforschen. Die  $\omega$ -ungesättigten Oligo(methylmethacrylate) erzeugen dabei oligomere Radikale bekannter Kettenlänge durch Reaktion mit Poly(methylmethacrylat)-Radikalen. Diese Kontrolle des Molekulargewichts der erzeugten Radikale in den Latex-Partikeln wird zur Aufklärung der Radikal-Desorption verwendet.

Ein Prozess zur Erzeugung hoher Konzentrationen von kurzen Oligomeren der  $\omega$ -ungesättigten Oligo(methyl methacrylate) durch Kobalt-Katalyse wurde mittels Computersimulationen und experimentellen Methoden entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass das Dimer und das Trimer in hoher Reinheit am besten bei hohen Kobalt-Konzentrationen, tiefen Temperaturen und minimalen Konzentrationen von Azo-Initiatoren erzeugt werden können. Wird der Prozess mit hoher Monomer-Konzentration gefahren, so steigt der Anteil ungesättigter Ketten im Produkt.

Es wurde ein neuer Ausdruck für den Radikal-Austritt entwickelt, der zusammen mit Gleichgewichts-Quellungs-Ausdrücken und Populationsbilanzen eine präzise Vorhersage des Einflusses der  $\omega$ -ungesättigten Oligo(methylmethacrylat)-Dimere und -Trimere auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ermöglichte. Die Simulationen zeigen, dass der sich verändernde Quotient von Kettenübertrager zu Monomer innerhalb der Latex-Teilchen die Polymerisation zunehmend bremst. Indem die Konzentration von Radikalen in den Latex-Teilchen durch Desorption abnimmt. Das Modell stimmt mit Polymerisations-Experimenten bei verschiedenen Bedingungen gut überein. Experimentelle Resultate zeigen auch, dass Dimer-Radikale aus den Latex-Teilchen austreten können, obwohl sie eine reduzierte Löslichkeit in der wässrigen Phase aufweisen.

**Abstract**

Emulsion polymerization is characterized by a complex mix of physical and chemical interactions. Particularly important is the exchange of radicals between the particle and aqueous phases. In this thesis a new type of chain transfer agent,  $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylates) made from cobalt catalyzed chain transfer, is used to explore the exit of radicals from latex particles. The  $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylates) generate oligomeric radicals of known chain length in reaction with poly(methacrylate) radicals. This control over the size of the radicals produced within the latex particles is used to investigate radical desorption.

Computer simulation and experimental methods were used to develop a process to manufacture high concentrations of the smaller oligomers of  $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylate) using cobalt catalysis. Results show high purity dimer and trimer are best produced using high levels of cobalt, lower temperature and minimal azo initiator concentrations. Processing at high monomer concentrations increases the fraction of unsaturated chains in the final product.

A new expression for radical exit was developed, and coupled with equilibrium swelling calculations and population balance equations to accurately predict the influence of dimer and trimer of  $\omega$ -unsaturated oligo(methyl methacrylate) on the rate of polymerization. Simulation shows the changing ratio of chain transfer agent to monomer within the latex particles increasingly slows the polymerization by reducing the concentrations of radicals in the latex particles through desorption. The model successfully matches experimental polymerization rate data under different conditions. Experimental results show dimeric radicals can exit latex particles despite their reduced solubility in the aqueous phase.