

Aus dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm

# **Polymerisation in Miniemulsion**

## **Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

**in der Wissenschaftsdisziplin Physikalische Chemie**

**eingereicht an der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Universität Potsdam**

**Nina Bechthold**

**aus**

**Köln**

Golm 2000

**Demut  
vor den eigenen Fähigkeiten  
ist eine der besten Möglichkeiten  
sie zu steigern**

E.M. Slade

**Für meine Eltern**

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen .....	3
2.1 Emulsionen .....	3
2.1.1. Tenside.....	4
2.1.2. Alterungsprozesse.....	7
2.2 Radikalische Polymerisation.....	10
2.2.1. Heterophasenpolymerisation .....	12
2.2.2. Nukleationsmechanismen.....	17
2.2.3. Miniemulsionspolymerisation .....	18
2.3 Oberflächenspannung .....	22
2.3.1. Bestimmung der Oberflächenspannung.....	22
2.3.2. Titration eines Latex.....	24
2.3.3. Grenzflächenspannung .....	25
2.4 Meßmethoden .....	26
2.4.1. Trübungsmessung.....	26
2.4.2. Kalorimetrie.....	27
2.4.3. Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	30
2.4.4. Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS).....	32
2.4.5. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).....	34
3. Ergebnisse und Diskussion.....	36
3.1 Einstellen des kritisch-stabilisierten Zustandes .....	36
3.2 Größenerhalt der Tröpfchen während der Polymerisation.....	39
3.3 Einfluß des Tensides .....	43
3.3.1. Tensidmenge.....	43
3.3.2. Oberflächenspannung als Maß der Bedeckung .....	48
3.3.3. Variation der Tensidart – Modifizierung der Oberflächen.....	54
3.4 Stabilität der Miniemulsion .....	58
3.4.1. Koaleszenz.....	59
3.4.2. Osmotischer Druck.....	61
3.5 Druckgleichgewichte .....	63
3.6 Der Reaktionsverlauf.....	65
3.7 Monomerwahl.....	84
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	95

## Inhaltsverzeichnis

---

5. Methoden .....	97
5.1 Synthese .....	97
5.2 Lichtstreuung (DLS) .....	98
5.3 Feststoffgehaltsbestimmung .....	98
5.4 Gelpermeations-Chromatographie (GPC) .....	98
5.5 Oberflächenspannungsmessung .....	98
5.6 Bestimmung der Oberflächenladungsdichte .....	99
5.7 Trübungsmessung .....	99
5.8 Leitfähigkeitsmessung .....	99
5.9 Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) .....	99
5.10 Kalorimetrie .....	100
5.11 Elektronenmikroskopie (TEM) .....	101
6. Anhang .....	102
6.1 Abkürzungen .....	102
6.2 Symbole .....	103
7. Literatur .....	105

### 1. Einleitung

Emulsionen sind disperse Systeme von zwei oder mehr miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die eine der flüssigen Phasen (z.B. Wasser) bildet dabei die kontinuierliche Phase, in dem die andere Phase (z.B. Öl) in Form feiner Tröpfchen verteilt ist. Der Grad des Dispergierprozesses hängt in hohem Maße von der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten ab. Die Flüssigkeitströpfchen sind stark deformierbar. Sie können durch Zusammenfließen (Koaleszenz) sehr schnell größer werden. Deshalb muß der Zerteilungsprozeß mit der Stabilisierung der dispergierten Tröpfchen kombiniert sein und darf nicht zeitlich getrennt ablaufen. Die Stabilisierung wird erreicht, indem auf den Tröpfchen eine Schicht von Tensiden adsorbiert, die eine elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung bewirkt. Auf diese Weise wird eine Koaleszenz der Tröpfchen verhindert. Zudem setzen Tenside die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen herab, so daß kleinere Teilchen hergestellt werden können.

Klassisch werden zwei Arten von Emulsionen unterschieden: Makro- und Mikroemulsionen.<sup>1</sup> Die Erzeugung von Miniemulsionen ist eine relativ neue Technik.<sup>2</sup>

In Makroemulsionen werden die unmischbaren Phasen durch Rühren dispergiert, und die Tröpfchengröße beträgt einige  $\mu\text{m}$ . Makroemulsionen sind instabil und brechen innerhalb kurzer Zeit.

Durch die in Mikroemulsionen eingesetzte Tensidmenge wird die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen so stark herabgesetzt, daß bereits die thermische Bewegung der Moleküle zur spontanen Emulgierung genügt. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabil. Die Tröpfchengröße liegt im Bereich zwischen 5 und 50 nm.<sup>3</sup>

Miniemulsionen unterscheiden sich schon bei der Herstellung in zwei Aspekten grundlegend von den anderen Emulsionen: Einerseits wird der Ölphase ein hydrophobes Reagenz zugesetzt, welches in der Wasserphase unlöslich ist, und zum anderen erfolgt die Homogenisierung z.B. durch Ultraschall. Ziel der Hydrophobzugabe ist es, den Prozeß der *Ostwald*-Reifung zurückzudrängen. Damit wird eine erhöhte Stabilität der Tröpfchen erreicht, deren Größen im Bereich von ca. 30-550 nm liegen. Miniemulsionen sind kinetisch stabil.

Wird als Öl ein polymerisierbares Monomer verwendet (z.B. Styrol), so ist es möglich, polymere Nanopartikel herzustellen. Die Polymerteilchen bleiben in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Man spricht von einer Polymerdispersion oder einem Latex.

Die Teilchen eines Makroemulsionslatex weisen nach der Polymerisation im Allgemeinen Durchmesser von 100-5000 nm auf.<sup>4</sup> Während der Polymerisation einer Mikroemulsion wachsen die Tröpfchen nur wenig, so daß die Teilchengröße nach der Polymerisation im Bereich der Tröpfchengröße liegt.

## 1. Einleitung

---

In der vorliegenden Arbeit werden die Struktur und Dynamik von Miniemulsionen sowie der Mechanismus der Polymerisation in Miniemulsionen untersucht. Die Vorteile dieser Technik werden vorgestellt und in Relation zu den konventionellen Methoden der Emulsionspolymerisation (Makro- und Mikroemulsionspolymerisation) gesetzt. Damit bei der Herstellung von Miniemulsionslatices die resultierenden Eigenschaften sowie die Qualität und Reproduzierbarkeit gewährleistet sind, ist ein genaues Verständnis des Mechanismus der Teilchenbildung notwendig. Es ist dann möglich, die Teilchengröße und ihre Verteilung gezielt einzustellen (vgl. Kapitel 3.3 und 3.1). Wie gezeigt werden wird, unterdrückt der Zusatz des hydrophoben Reagenzes weitgehend die Monomerdiffusion (vgl. Kapitel 3.4 und 3.5). Dadurch wird im idealen Fall bei der Polymerisation eine 1:1 Abbildung vom Tröpfchen zum Latexteilchen erzielt (vgl. Kapitel 3.2). Da die Polymerisation in den Tröpfchen gestartet und vollendet wird, können diese Tröpfchen wie Nanoreaktoren betrachtet werden, die unabhängig voneinander sind (vgl. Kapitel 3.6).

Daraus läßt sich für Anwendungen von Miniemulsionen ableiten:

Die Optimierung der Zusammensetzung kann nur dann erfolgen, wenn die Stabilisierungsverhältnisse der Emulsion bzw. des Latex verstanden sind. Auf diese Weise läßt sich die Haltbarkeit, z.B. auf Transportwegen, erhöhen. Mit einem verringerten Tensidgehalt ließen sich sowohl die Filmeigenschaften der Dispersionen verbessern, als auch die Produktionskosten senken.

Farben und Lacke müssen beim Auftragen auf eine Oberfläche einen Film bilden, der die Pigmentpartikel im Endzustand einkapselt. Das Flockungsausmaß der Pigmentpartikel im Film muß ebenfalls sorgfältig kontrolliert werden, um die gewünschten optischen Eigenschaften zu erreichen. Das filmbildende Harz ist häufig eine Latexdispersion.<sup>5,6</sup> Eine Einbettung von Pigmenten in eine Polymerhülle ist deshalb von großem Vorteil, weil auf diese Weise eine bessere Verteilung der Pigmente im verfilmten Latex und ein größerer Schutz vor Umwelteinwirkungen gegeben ist. Die Wirkung der Miniemulsionströpfchen als Nanoreaktoren ermöglicht auf einfache Art das Einschließen von Pigmentpartikeln.<sup>7</sup>

Da die Monomerdiffusion durch die kontinuierliche Phase nicht mehr zum notwendigen Schritt der Polymerisation gehört, können auch sehr hydrophobe Polymere, wie z.B. Polylaurylmethacrylat (LMA), mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation als Latex hergestellt werden (vgl. Kapitel 3.7). Aus demselben Grund ist es auch möglich, Polyadditionen in Miniemulsionen durchzuführen.<sup>8</sup>

## 2. Grundlagen

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen zum besseren Verständnis der Arbeit vorgestellt werden. Die Präparation von Emulsionen wird vorgestellt, sowie die Heterophasenpolymerisation zur Herstellung von Latices und Methoden für ihre Charakterisierung. Insbesondere werden die Reaktionskalorimetrie, eine Methode zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs, und Methoden zur Teilchenanalyse erläutert.

### 2.1 Emulsionen

Emulsionen sind Dispersionen zweier an sich nicht mischbarer Flüssigkeiten, deren Entmischung durch ein Dispergiermittel (Tensid) kinetisch gehemmt sein kann.

Im Folgenden wird ein Zwei-Phasensystem betrachtet, bei dem eine Phase, ein hydrophobes Öl, in einer zweiten hydrophilen Phase, zumeist Wasser, dispergiert ist. Bei der Bildung einer Emulsion nimmt die Grenzfläche zwischen zwei Phasen zu. Bei diesem Prozeß erhöht sich die Gibbs-Energie des Systems. Die Dispergierung zweier flüssiger, nicht mischbarer Phasen erfordert Arbeit zur Vergrößerung der Grenzfläche. Zur Schaffung der Grenzfläche  $A$  ist die Arbeit  $W = A \cdot \gamma_{LL}$  zu leisten, wobei  $\gamma_{LL}$  die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen bezeichnet. Je kleiner die Grenzflächenspannung zwischen den zu emulgierenden Phasen ist, desto weniger Arbeit muß geleistet werden und desto eher bildet sich eine Emulsion. Die nötige Energie zur Ausbildung der Grenzfläche kann durch Absenken der Grenzflächenspannung erniedrigt werden. Dies erreicht man durch den Zusatz von Tensiden, z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS). Die benötigte Menge an Tensid hängt davon ab, wie stark die Grenzflächenspannung mit der Tensidkonzentration abnimmt.

In gebildeten Emulsionen bewirkt die Schicht von Tensidmolekülen eine Stabilisierung, d.h. einen Schutz gegen Alterung der Tröpfchen durch Kollisionen. Die zur Stabilisierung notwendige Tensidmenge hängt von der mittleren Teilchengröße ab. Je feinteiliger die Emulsion ist, d.h. je größer die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen ist, desto mehr Tensid ist zur Absenkung der Grenzflächenspannung notwendig. Mit abnehmender Grenzflächenspannung nimmt die Tendenz zur Bildung von Emulsionen zu, und die erreichbare Tröpfchengröße wird kleiner.

In der Literatur werden drei Emulsionsarten unterschieden: Makroemulsionen, Miniemulsionen und Mikroemulsionen. Sie unterscheiden sich durch ihre Tröpfchengröße, ihre Thermodynamik und ihre Präparation bzw. Art der Homogenisierung.

## 2. Grundlagen

---

Bei konventionellen Emulsionen (Makroemulsionen) wird die Ölphase durch Rühren in der wäßrigen Phase dispergiert. Der Zusatz eines Tensides begünstigt die Emulgierung und erhöht die Stabilität der Emulsion. Die Größe der gebildeten Tröpfchen liegt in einem weiten Größenbereich und die Tensidkonzentration ist häufig so gewählt, daß parallel noch Tensidaggregate, d.h. Mizellen vorliegen. Die Makroemulsionen sind instabil und brechen innerhalb kurzer Zeit.

Die Miniemulsion, die in Kapitel 2.2.3 ausführlich beschrieben wird, unterscheidet sich im Wesentlichen durch zwei Besonderheiten von den anderen Emulsionsarten. Zum einen wird der Monomerphase (Öl) ein hydrophobes Reagenz zugesetzt und zum anderen wird die Dispergierung nach intensivem Rühren durch Ultraschall oder einen äquivalenten Energieeintrag erreicht. Beide Faktoren bewirken, daß Miniemulsionen Tröpfchen in einem Größenbereich zwischen 30 und 550 nm aufweisen und kinetisch stabil sind (vgl. Kapitel 3.5).

Mikroemulsionen sind Systeme mit einer sehr geringen Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen, die alleine durch die thermische Energie spontan emulgieren. Sie bilden derart kleine Tröpfchen, daß diese nur schwach lichtstreuend sind und als klare Dispersionen erscheinen. Im Gegensatz zu den anderen Emulsionsarten sind sie thermodynamisch stabil. Mikroemulsionen entstehen oft nur, wenn zur Mischung von Wasser, Öl und Tensid noch ein Cotensid zugesetzt wird. Der Definition<sup>9,10</sup> nach ist ein Cotensid ein oberflächenaktives Reagenz, das in Zusammenarbeit mit einem Tensid die Grenzflächenspannung weiter erniedrigt. Cotenside bilden selbst keine mizellaren Aggregate. Üblicherweise werden Alkohole mit mittlerer Kettenlänge als Cotenside eingesetzt. Nach *Kalweit et al.*<sup>11</sup> wirken diese Alkohole eher als Cosolvenzien, die sich zwischen der wäßrigen und der öligen Phase verteilen und dadurch den effektiven hydrophilen Charakter der amphiphilen Moleküle (Tenside) und die Hydrophobizität der Ölphase herabsetzen.

### 2.1.1. Tenside

Stoffe, die in geringer Konzentration die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen, heißen Emulgatoren oder Tenside. Allen Tensiden gemeinsam ist ihr amphiphiler Charakter, d.h. die Moleküle enthalten sowohl polare als auch unpolare Gruppen.

Tenside werden eingesetzt, um die Koagulation von kolloidalen Teilchen zu verhindern. Die Koagulation hängt von der Viskosität des Dispergiermediums, der Teilchenzahldichte und der Temperatur ab. Die Anziehung der Teilchen resultiert aus den langreichweitigen *London*-Dispersionswechselwirkungen (induzierten Dipol/Dipol-

Wechselwirkungen). Dem entgegen wirkt die am Teilchen adsorbierte Tensidschicht, welche durch repulsive Wechselwirkungen die Koagulation der Teilchen verhindert. Kolloidale Teilchen können elektrostatisch durch Ladungen, durch sterische Effekte, wie adsorbierte oder kovalent gebundene ungeladene Polymere, und durch Depletion-Stabilisierung, d.h. durch wasserlösliche nicht adsorbierende Polymere, stabilisiert werden.

Auf der hydrophoben Teilchenoberfläche adsorbierte ionische Tenside stabilisieren die Emulsion durch ihre Ladungen elektrostatisch. Die Oberflächenladungen werden durch Gegenionen kompensiert, die in der Lösung eine diffuse Doppelschicht um die Teilchen bilden. Die *Coulomb*-Abstoßung zwischen den diffusen Doppelschichten stabilisiert die Dispersion. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen wirksamen Potentialen wird durch die DLVO-Theorie von *Deryagin* und *Landau*<sup>12</sup> und *Verwey* und *Overbeek*<sup>13</sup> beschrieben und ist schematisch in Abbildung 2.1a dargestellt. Das Gesamtpotential  $V$  setzt sich additiv aus drei Termen zusammen: dem Abstoßungspotential (Elektrostatik), dem Anziehungspotential (*van der Waals*) und der Kernabstoßung (*Born*). Zwei elektrostatisch stabilisierte Teilchen werden sich zunächst nur auf einen Abstand nähern, der dem sekundären Minimum entspricht. Wenn die Barriere  $V_m$  durch Verringerung der *Debye*-Doppelschicht nach Salzzugabe oder auf Grund von Temperaturerhöhung durch die thermische Energie der Teilchen überschritten wird, nähern sich die Teilchen weiter einander an und koagulieren irreversibel.

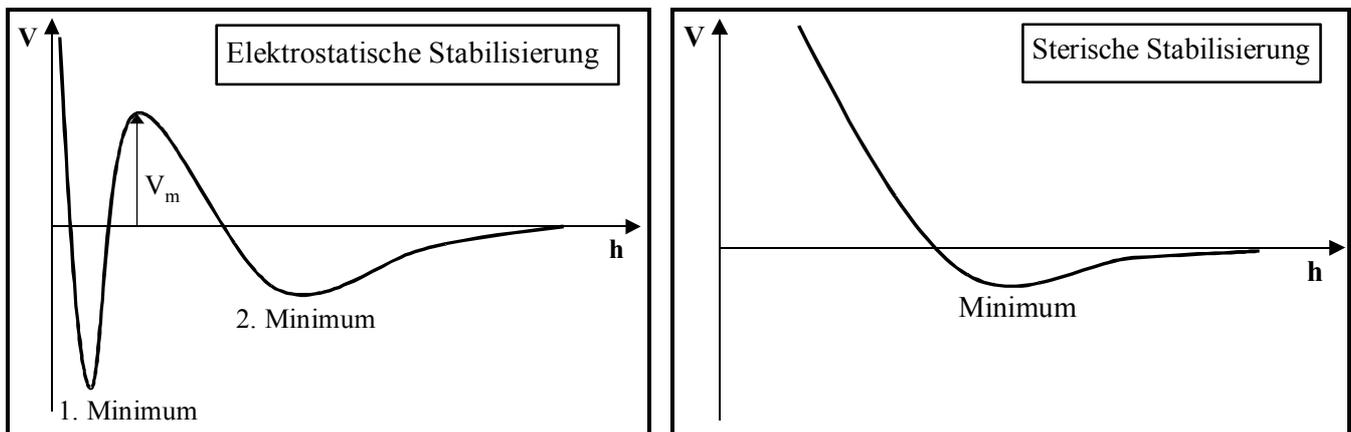


Abbildung 2.1: Potentialverlauf als Funktion des Abstandes vom Mittelpunkt eines Latexteilchen für a) elektrostatische Stabilisierung und b) sterische Stabilisierung von geladenen bzw. ungeladenen Teilchen.

Zu den klassischen ionischen Tensiden gehört das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) und das kationische Hexadecyltrimethylammonium Bromid (CTAB = Cetyltrimethylammonium Bromid).

## 2. Grundlagen

---

Es können auch nicht-ionische Tenside<sup>14</sup> bzw. Blockcopolymer<sup>15,16</sup>, zur Stabilisierung von Dispersionen eingesetzt werden. Sie bewirken eine sterische Stabilisierung der Teilchen und sind sehr unempfindlich gegenüber einer Temperaturerhöhung und dem Salzgehalt. Der Potentialverlauf ist in Abbildung 2.1b dargestellt. Sobald sich die Teilchen soweit annähern, daß die lokale Polymerdichte zunimmt, wirkt der osmotische Effekt durch Diffusion des Lösungsmittels in diesen Bereich einer Koagulation entgegen. Des weiteren wird bei der Durchdringung von Polymerketten die Entropie erniedrigt, so daß es zu einer entropischen Abstoßung kommt.

Das in dieser Arbeit eingesetzte nicht-ionische Tensid Lutensol AT50 besteht aus einem hydrophilen Teil mit 50 Ethylenoxid-Einheiten. Der hydrophobe Block ist entweder eine C<sub>16</sub> oder eine C<sub>18</sub>-Kette. Als Blockcopolymer wird SE3030 eingesetzt. Es besteht aus einer Polystyrol- und einer Polyethylenoxidkette, die kovalent miteinander verknüpft sind und deren Kettenlängen jeweils einem Molekulargewicht von ca. 3.000 g·mol<sup>-1</sup> entsprechen.

Bei der Depletion-Stabilisierung verhindert eine hohe Konzentration von nicht auf der Teilchenoberfläche adsorbierten Polymeren die Koagulation. Nach Überschreiten einer kritischen Konzentration kann es aber zur Ausflockung kommen. Diese Stabilisierungsart wird in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

Neben den konventionellen einkettigen Tensiden existieren eine Reihe von Abwandlungen, von denen hier die Gemini-Tenside vorgestellt werden sollen. Sie werden in dieser Arbeit eingesetzt. Gemini-Tenside bestehen aus zwei hydrophoben Tensidketten, deren hydrophile Kopfgruppen miteinander verknüpft sind (Abbildung 2.2a).

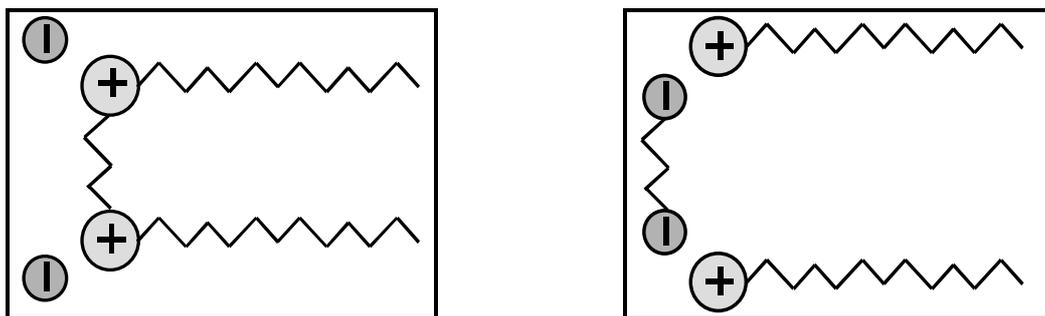


Abbildung 2.2: a) Schematische Darstellung eines Gemini-Tensides bzw. b) eines über das Gegenion gekoppeltes Gemini-Tensid („Cocogem“).

Wenn die beiden Tensideinheiten nicht kovalent aneinander gebunden sind, sondern über ein Gegenion zusammengehalten werden, so spricht man von einem „Cocogem“-Tensid (Abbildung 2.2b).<sup>17</sup> „Cocogem“ steht für „counterion coupled gemini surfactant“ (Deutsch: „über das Gegenion gekoppeltes Gemini-Tensid“).

Die Effektivität eines Tensides in einer Dispersion ist dann hoch, wenn schon bei Zugabe einer kleinen Menge zu einer Dispersion mit hohem Feststoffgehalt kleine Teilchen resultieren. Dabei soll die Koagulatbildung während der Polymerisation gering sein, und die Dispersion soll eine lange Lebensdauer haben. Unter optimalen Bedingungen ist sie weiterhin noch gegen Salzzugabe und die Temperatur stabil.

### 2.1.2. Alterungsprozesse

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert, die zum Anwachsen der Tröpfchen und letztlich zum Brechen einer Emulsion führen: die Koaleszenz und die *Ostwald*-Reifung.

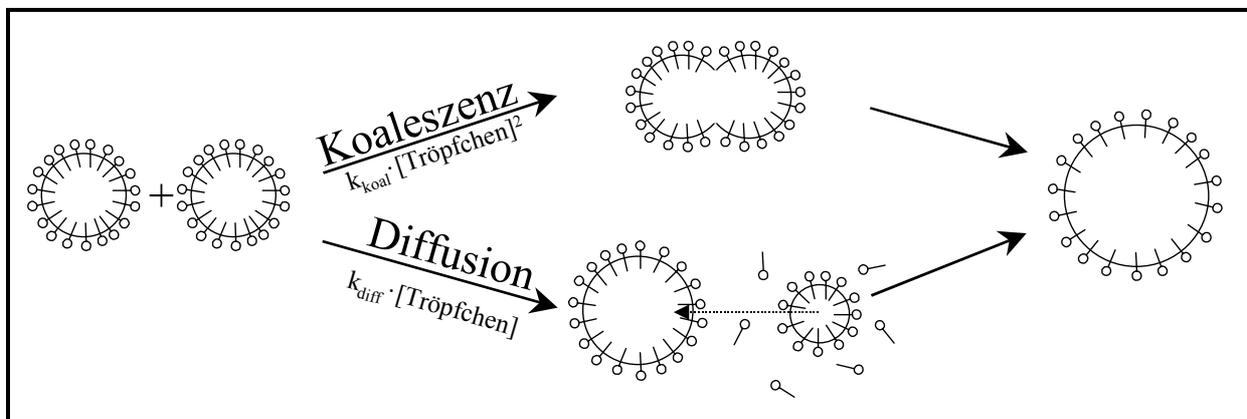


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der beiden Alterungsmechanismen bei Emulsionen: Koaleszenz und Ostwald-Reifung.  $k_{\text{koal}}$  und  $k_{\text{diff}}$  bezeichnen die Ratenkonstanten der jeweiligen Prozesse.

Als Koaleszenz bezeichnet man die Verschmelzung zweier Tröpfchen durch Kollision. *Ostwald*-Reifung beschreibt die Monomerdiffusion von einem kleineren zu einem größeren Tröpfchen, in deren Verlauf sich aufgrund unterschiedlicher chemischer Potentiale das kleine Tröpfchen zu Gunsten des großen auflöst. In Abbildung 2.3 sind die beiden Prozesse schematisch dargestellt. Die kolloidale Verteilung der in einer kontinuierlichen Phase dispergierten Teilchen ist nur solange stabil, wie die Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Bei der Koaleszenz bewirkt die gegenseitige Annäherung der Tröpfchen, daß die Schichtdicke des Dispersionsmediums zwischen den Tröpfchen abnimmt (Abbildung 2.4 oben). Es entsteht so ein sehr dünner Film zwischen den beiden Tröpfchen. Dieser Film zerreißt schließlich, und die beiden Tröpfchen vereinigen sich unter Bildung eines größeren Tropfens. Dabei nimmt die Gesamtoberfläche ab. In diesem Fall ist die den Prozeß behindernde Energiebarriere mit den Endstadien der Verdrängung des Flüssigkeitsfilms und dem Platzen des Films verbunden, der die beiden Tröpfchen trennt.

## 2. Grundlagen

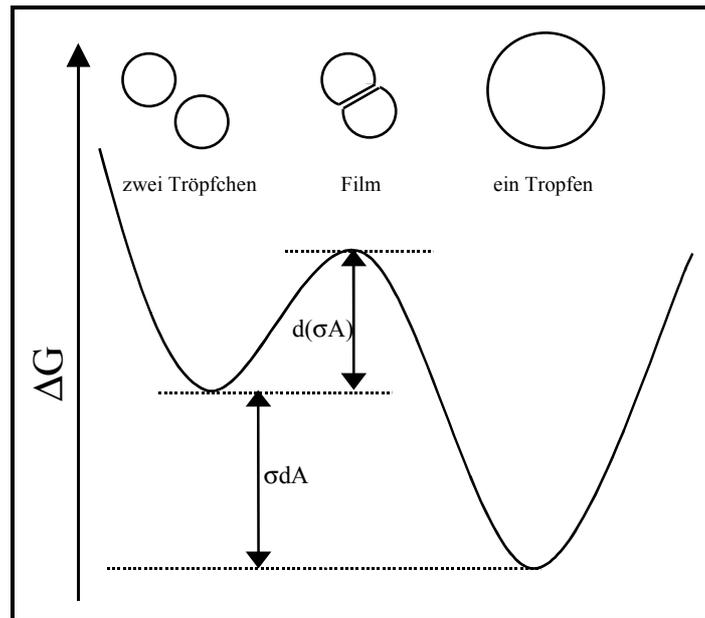


Abbildung 2.4: Änderung der freien Energie während der Koaleszenz zweier Emulsionströpfchen (unten). Koaleszenz zweier Emulsionströpfchen nach Verdrängung des zwischen ihnen liegenden Films und nachfolgende Vereinigung der beiden Tröpfchen zu einem größeren Tropfen (oben).

Während der Verdrängung des Films zwischen den Tröpfchen ändern sich sowohl die Größe der Grenzfläche als auch die Oberflächenspannung des Films. Deshalb nimmt die freie Energie zu (Abbildung 2.4 unten). Nach der Koaleszenz ist die Größe der Gesamtoberfläche jedoch verkleinert. Dies führt insgesamt zu einer Verminderung der *Gibbs'schen* Energie.

Die langsame Diffusion der Tensidmoleküle in den schmalen Bereich zwischen zwei Tröpfchen unterstützt die Emulgierung. Die Grenzflächenspannung im Spalt nimmt im Allgemeinen langsamer ab als an der übrigen Grenzfläche. Die Folge ist eine Bewegung von Tensidmolekülen - zusammen mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht - zwischen die Teilchen. Dies wirkt der Verringerung der Spaltdicke und damit der Koaleszenz entgegen (*Marangoni-Effekt*<sup>18</sup>). Außerdem fördern die beim Zerreißen von Tropfen entstehenden Strömungen bzw. Turbulenzen die Bildung neuer Tröpfchen und setzen damit die Koaleszenzgeschwindigkeit herab.<sup>19</sup>

Wenn ein fein verteilter Stoff im Dispersionsmittel zu einem geringen Prozentsatz löslich ist, reduziert ein anderer Mechanismus (*Ostwald-Reifung*) die Größe der Gesamtoberfläche ohne gegenseitige Berührung der Teilchen.

Kleine Tröpfchen zeigen eine verstärkte Tendenz, sich zu Gunsten von größeren Tröpfchen aufzulösen. Dieses wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet und resultiert aus den unterschiedlichen *Laplace-Drücken* ( $p_{Laplace}$ ) in den Tröpfchen:

$$p_{Laplace} = \frac{2 \cdot \gamma_{LL}}{r} \quad 2.1$$

In Gleichung 2.1 steht  $\gamma_{LL}$  für die Grenzflächenspannung und  $r$  für den Tröpfchenradius. In einer Emulsion mit unterschiedlich großen Tröpfchen haben die kleineren Tröpfchen dementsprechend einen wesentlich höheren Innendruck und damit eine höhere Löslichkeit.<sup>20</sup> Eine große Verteilung der Tröpfchengrößen begünstigt ebenfalls die *Ostwald*-Reifung, da das System aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale der verschieden großen Tröpfchen versucht einen Ausgleich zu schaffen. Die kleinen Tröpfchen verschwinden mit der Zeit, und die durchschnittliche Tröpfchengröße nimmt zu. Im Laufe der *Ostwald*-Reifung wird die Größenverteilung der Tröpfchen immer enger.

*Ostwald*-Reifung macht sich bei den konventionellen Emulsionen kaum bemerkbar, da die Zunahme des Radius ( $r$ ) gemäß

$$\frac{\delta r}{\delta t} \propto \left( \frac{1}{r^2} \right) \frac{\delta r^3}{\delta t} \quad 2.2$$

mit  $r^{-2}$  abnimmt. Sie wirkt sich aber bei sehr feinteiligen Emulsionen aus oder bei vergleichsweise hoher Löslichkeit der dispergierten Phase. Aus Gleichung 2.2 folgt, daß die Tendenz zur *Ostwald*-Reifung mit zunehmender Tröpfchengröße und abnehmender Anzahldichte abnimmt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Tröpfchen wird durch die Diffusionsrate der am wenigsten wasserlöslichen Komponente durch das Medium kontrolliert. Wenn man eine Komponente auf Grund ihrer geringen Löslichkeit im umgebenden Medium in eine Phase „einsperrt“, so kann die Diffusion, d.h. die *Ostwald*-Reifung, verlangsamt werden. Es baut sich in der dispergierten Phase ein osmotischer Druck ( $\Pi_{osm}$ ) auf, welcher dem *Laplace*-Druck entgegenwirken kann.<sup>21</sup>

Der osmotische Druck wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\Pi_{osm} = \frac{RTc}{M} \quad 2.3$$

$R$  bezeichnet die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $c$  und  $M$  stehen für die Konzentration bzw. die Molmasse der „eingesperrten“ Komponente.

Anschaulich läßt sich das an Abbildung 2.5 verdeutlichen. Wenn Monomer vom kleineren zum größeren Tröpfchen diffundieren würde, dann fände auf Grund der Unlöslichkeit des Hydrophobs eine Aufkonzentration dieser Komponente statt (wie rechts im Bild gezeigt). Der osmotische Druck wirkt der *Ostwald*-Reifung entgegen.

## 2. Grundlagen

---

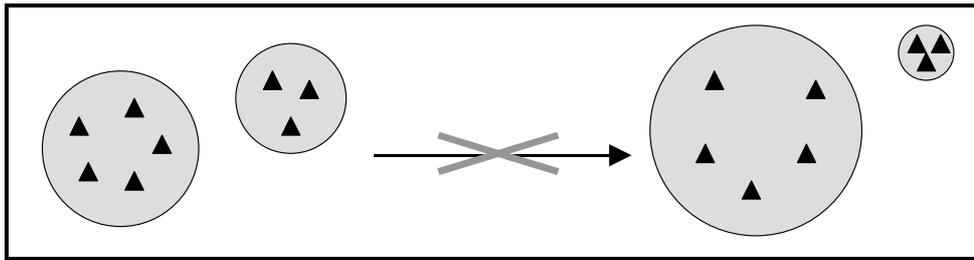


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung zur zurückgedrängten Ostwald-Reifung durch Hydrophobzusatz. Die Monomerdiffusion vom kleineren zum größeren Monomertröpfchen würde zu einer Aufkonzentration des Hydrophob führen, wie rechts gezeigt.

### 2.2 Radikalische Polymerisation

Radikalische Polymerisationen werden durch Radikale ausgelöst und fortgepflanzt. Sie sind im Gegensatz zu ionischen Polymerisationen relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen, verhältnismäßig einfach zu kontrollieren und liefern außerdem schon bei kleinen Umsätzen hohe Molmassen der entstehenden Polymere.

Radikalische Polymerisationen können in seltenen Fällen, z. B. bei der Polymerisation von Styrol, rein thermisch ohne zugefügten Initiator gestartet werden. In den meisten Fällen werden jedoch Initiatoren zugesetzt, aus denen durch thermische Homolyse, Redox-Reaktionen, photochemische Reaktionen oder durch Elektrolyse Radikale entstehen. Bei Emulsionspolymerisationen werden wasserlösliche Initiatoren wie Dikaliumpersulfat  $K_2S_2O_8$  (KPS) und Redox-Initiatoren (z.B.  $Fe^{2+}/H_2O_2$ )<sup>22</sup> eingesetzt. Die letzteren benötigen weit geringere Aktivierungsenergien und erlauben daher Polymerisationen bei tieferen Temperaturen.

Die meisten radikalischen Polymerisationen sind echte kinetische Kettenreaktionen. Die durch Homolyse des Initiators entstandenen Initiatorradikale  $I^*$  reagieren in einer Initiationsreaktion mit dem Monomer  $M$ . Das gebildete „Monomerradikal“  $R-M^*$  addiert in der Startreaktion ein weiteres Monomermolekül usw.. Die Ketten werden in der Regel durch Kombination oder Disproportionierung zweier Makroradikale abgebrochen.

Bei den meisten radikalischen Polymerisationen stellt sich (zumindest anfänglich) ein stationärer Zustand in Bezug auf die Radikalkonzentrationen ein, d.h. es werden durch die Initiationsreaktion genau so viele Monomerradikale (und daher auch Polymerradikale) gebildet, wie Polymerradikale durch Abbruchreaktionen verschwinden. Die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration  $d[P^*] / dt = k_{st}[I^*] \cdot [M] - k_{t(pp)}[P^*]^2$  ist daher gleich null.

Die Konzentration der Initiatorradikale  $[I^*]$  ergibt sich aus der Bildungsgeschwindigkeit

$$\frac{d[I^*]}{dt} = 2f \cdot k_d[I] - k_{st}[I^*] \cdot [M] = 0 \text{ und die Konzentration } [P^*] \text{ an Polymerradikalen aus der}$$

Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion  $-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*] \cdot [M]$ . In diesen Beziehungen sind  $k$  die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen (Indizes: d = Initiatordissoziation, st = Startreaktion, p = Wachstum,  $t_{(pp)}$  = Abbruch durch Reaktion zweier Makroradikale).  $f$  gibt die Ausbeute an wirksamen Radikalen an ( $0 < f \leq 1$ ).<sup>23,24</sup>

Die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  ist direkt proportional zur Monomerkonzentration. Sie steigt jedoch mit der Quadratwurzel der Initiatorkonzentration an:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( 2f \cdot \frac{k_d}{k_{t(pp)}} \right)^{1/2} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} \quad 2.4$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit sollte entsprechend mit steigendem Umsatz (abnehmendem  $[M]$ ) fallen. Die Abbruchkonstanten  $k_{t(pp)}$  sind aber nicht konstant, sondern fallen mit steigender Viskosität der Reaktionsmischung. Da die Viskosität wegen der Polymerbildung laufend ansteigt, beobachtet man oft anfänglich eine mehr oder weniger konstante Polymerisationsgeschwindigkeit.

Mit fortschreitender Zeit bilden sich immer mehr Polymermoleküle, die sich nunmehr wegen der bei radikalischen Polymerisationen üblichen hohen Molmassen miteinander verhaken können. Verzahnungen erzeugen physikalische Netzwerke, die eine Diffusion der Kettensegmente behindern: der Abbruch durch eine Reaktion zweier Polymerradikale ist somit diffusionskontrolliert. Es verschwinden weniger Polymerradikale als ohne diese Diffusionskontrolle, während sich wegen des durch diesen Effekt nicht betroffenen Initiatorzerfalls laufend neue Radikale bilden. Die gesamte Radikalkonzentration und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt dabei stark an („*Trommsdorff-Norrish*“<sup>25,26</sup> oder Geleffekt). Schließlich wird die Reaktionsmasse so hochviskos („glasartig“), daß sogar die Diffusion der wenigen verbleibenden Monomermoleküle zu den wachsenden Kettenenden behindert wird: die Wachstumskonstanten  $k_p$  und damit auch die Polymerisationsgeschwindigkeiten  $R_p$  sinken durch diesen Glaseffekt stark ab. Am Ende der Reaktion ist im günstigsten Fall alles Monomer verbraucht und  $R_p$  null.

Die Elementarreaktionen kontrollieren auch die Molmassenverteilung der entstehenden Polymere. Bei Abbruch durch Disproportionierung ist der Polymerisationsgrad gleich der kinetischen Kettenlänge  $\nu_{pp}$ . Diese gibt an, wieviele Monomermoleküle durch ein Initiatorradikal polymerisiert werden:

## 2. Grundlagen

---

$$v_{pp} = \frac{R_p}{R_{i(pp)}} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{2f \cdot k_d [I]} = \frac{k_p}{(2f \cdot k_d k_{t(pp)})^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad 2.5$$

Unter idealen Bedingungen sinkt also der Polymerisationsgrad (die Molmasse) mit der Wurzel aus der Initiatorkonzentration, während die Polymerisationsgeschwindigkeit zunimmt.

### 2.2.1. Heterophasenpolymerisation

Suspensions- und Emulsionspolymerisation sind die beiden klassischen Polymerisationsverfahren zur Herstellung kugelförmiger Teilchen. Große Partikel (mittlere Teilchendurchmesser  $\geq 50 \mu\text{m}$ ) in recht breiter Größenverteilung werden durch die Suspensionspolymerisation erhalten. Polymerteilchen mittlerer Teilchendurchmesser  $\leq 2 \mu\text{m}$  lassen sich in enger Größenverteilung durch die konventionelle Emulsionspolymerisation herstellen.<sup>27</sup>

Suspensionspolymerisationen sind „wassergekühlte“ Substanzpolymerisationen. Wichtig ist, daß sowohl die Monomere als auch der Initiator nicht oder nur sehr wenig im Dispersionsmittel löslich sind; sie befinden sich zum überwiegenden Teil in den geschützten Emulsionströpfchen, so daß die Initiierung und Polymerisation innerhalb der Tröpfchen weitgehend wie bei einer Substanzpolymerisation ablaufen. Die Polymerisationswärme kann durch das umgebende Wasser gut abgeführt werden. Nach der Polymerisation haben sich die Tröpfchen in Perlen von 50-400  $\mu\text{m}$  Durchmesser verwandelt.<sup>28</sup>

Dagegen sind Emulsionspolymerisationen radikalische Polymerisationen wasserunlöslicher Monomere in Wasser unter Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden) und wasserlöslichen Initiatoren.

Die wachsenden Makromoleküle liegen isoliert voneinander in den Tröpfchen vor. Eine Termination durch Kombination von zwei Makroradikalen tritt somit nicht auf. Die Kinetik einer Emulsionspolymerisation unterscheidet sich daher primär durch den Terminationsschritt von der einer Substanzpolymerisation. Zu einem Kettenabbruch kommt es, wenn ein Primärradikal aus der Wasserphase ins Tröpfcheninnere eindringt und mit dem Makroradikal rekombiniert. In der Regel tritt dies instantan auf, so daß im Mittel entweder ein oder kein „lebendes“ Radikal im Tröpfcheninneren vorliegt.

In Tabelle 2.1 sind die Unterschiede zusammengefaßt. Dabei wird die Terminierung durch Kettenübertragung ausgeschlossen.

Tabelle 2.1: Kinetische Eigenschaften der Substanz- bzw. der Emulsionspolymerisation.<sup>29</sup>

Substanzpolymerisation	Emulsionspolymerisation
$R_p \propto [I]^{1/2} \text{ und } [M]$  $M_n \propto [M] \text{ und } \frac{1}{[I]^{1/2}}$	$R_p \propto N, \frac{1}{r^3}$ <i>nicht</i> $[I], [M]$  $M_n \propto N \text{ und } \frac{1}{[I]}$

Bei der Emulsionspolymerisation bestimmt die Teilchenzahl die Reaktionsrate, und deshalb ist diese invers proportional zum Teilchenvolumen. Die Rate hängt aber nicht von der Initiatorkonzentration und der Gesamtmenge an zugegebenem Monomer ab. Das Molekulargewicht ist proportional zur Teilchenkonzentration und invers proportional zur Initiatorkonzentration. Die Teilchenanzahl hängt ebenfalls von der Initiatorkonzentration ab.<sup>30</sup>

Die Reaktionsrate bei der Substanzpolymerisation hängt von der inversen Wurzel der Initiatorkonzentration und der Monomerkonzentration ab, weil die Konzentration der wachsenden Kettenenden konstant ist. Eine direkte Konsequenz daraus ist die Abhängigkeit des resultierenden Molekulargewichtes von der Monomerkonzentration und der inversen Wurzel der Initiatorkonzentration.

In den ersten Theorien zur Emulsionspolymerisation wurde angenommen, daß die Polymerisation analog zur Substanzpolymerisation in den emulgierten Monomertröpfchen abläuft. In diesem System liegt jedoch das Verhältnis von Mizellen zu Monomertröpfchen bei ca.  $10^8$  zu 1, so daß der Radikaleintritt in eine Mizelle wahrscheinlicher ist als der in ein Monomertröpfchen. *Harkin*<sup>31</sup> entwickelte daher eine andere Modellvorstellung.

Abbildung 2.6 zeigt den von *Harkin*<sup>31</sup> gefunden zeitlichen Verlauf einer (Makro-) Emulsionspolymerisation und die von ihm vorgeschlagene Aufteilung der Kurve in vier Intervalle.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  verläuft nicht proportional zur Monomerkonzentration  $[M]$ . Sie steigt vielmehr in Intervall I stark an (leichtes Absinken von  $[M]$ ), wird in Intervall II konstant (starke Abnahme von  $[M]$ ) und sinkt dann schnell ab (langsamere Abnahme von  $[M]$ ). Die Oberflächenspannung  $\gamma$  bleibt anfänglich konstant, steigt beim Übergang zu Intervall II zunächst steil und später nur noch langsam an.

Das erste Intervall wird als Teilchennukleationsintervall (Intervall I) bezeichnet. Während der anfänglichen Konstanz der Oberflächenspannung liegen Mizellen in der Lösung vor. Die Zahl der Mizellen nimmt während Intervall I ab, da die Zahl der Latexteilchen schnell ansteigt. Die Oberflächenspannung bleibt konstant. Im Verlauf werden mehr

## 2. Grundlagen

Initiatorradikale und daher auch mehr Makroradikale in den Mizellen gebildet, so daß die Polymerisationsgeschwindigkeit ansteigt. Am Ende von Intervall I sind alle Tenside an Latexteilchen adsorbiert. Nach der vollständigen Adsorption des vorliegenden Tensides auf den wachsenden Latexteilchen setzt Intervall II ein. Hier polymerisieren die bestehenden Teilchen, da kontinuierlich Monomer aus den Monomertröpfchen durch Diffusion nachgeliefert wird. Die Monomertropfen dienen als Reservoir. Dadurch bleibt die Monomerkonzentration in den Latexteilchen konstant, so daß auch die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Intervall konstant ist. Sie wird ausschließlich von der Diffusion des Monomers bestimmt. Die Teilchenzahl verändert sich während der Intervalle II und III nicht. Kleinere Partikel wachsen auf Grund des größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen schneller als größere Teilchen. Es resultiert eine enge Größenverteilung, die einer *Poisson*-Verteilung entspricht. Während Intervall II nimmt die totale Teilchenoberfläche des Systems zu. Am Schluß dieses Intervalls sind die Latexteilchen nicht mehr vollständig mit Tensid bedeckt. Sind die Monomertröpfchen schließlich aufgezehrt, können nur noch die Monomermoleküle in den Latexteilchen („gequollene Latexteilchen“) verbraucht werden. Deren Konzentration sinkt beständig, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Intervall III exponentiell abfällt.

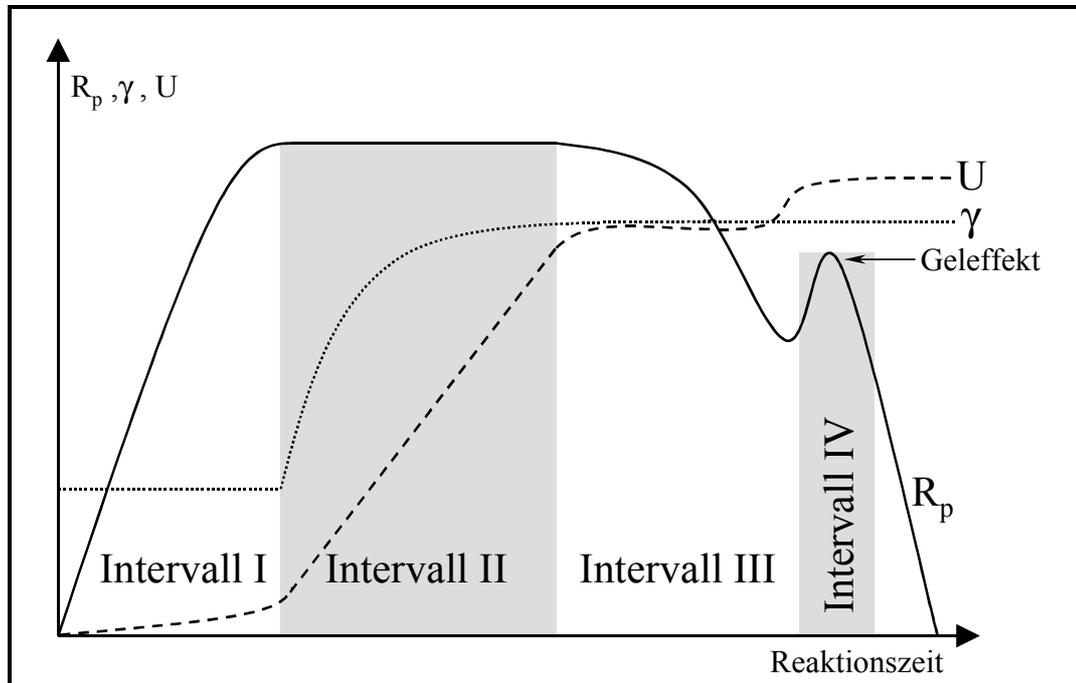


Abbildung 2.6: Emulsionspolymerisation nach Harkin<sup>31</sup>. Schematische Darstellung der Abhängigkeiten der Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$ , der Oberflächenspannung  $\gamma$  und des Umsatzes  $U$  von der Zeit bei der ab initio-Emulsionspolymerisation wasserunlöslicher Monomere. I = Phase der Teilchenbildung, II = Polymerisation in Latexteilchen unter Monomerdiffusion aus Monomertröpfchen, III = Polymerisation nach weitgehendem Verbrauch der Monomertröpfchen, IV = Gelpeak.

Häufig wird ein Gelpeak („*Trommsdorff-Norrish* Effekt“)<sup>25,26</sup> beobachtet, der aus der hohen Viskosität innerhalb der mit Monomer gequollenen Polymerlatices resultiert (Intervall IV). Die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  sinkt zunächst gemäß der idealen Kinetik, steigt bei Einsetzen des Geleffektes stark an, läuft durch ein Maximum und fällt dann wegen des Glaseffektes wieder ab. Mit fortschreitender Polymerisation verzahnen sich die Polymerketten. Dadurch wird die Bewegung der Polymerradikale eingeschränkt. Pro Zeiteinheit werden daher weniger Polymerradikale durch Reaktionsabbruch entfernt. Die Bildung neuer Polymerradikale findet jedoch durch den fortschreitenden Initiatorzerfall weiter statt. Die Radikalkonzentration ist daher nicht mehr stationär, sondern steigt durch den Geleffekt (Intervall IV) stark an. Dabei nimmt auch die Polymerisationsgeschwindigkeit zu. Verringerte Abbruchgeschwindigkeiten erzeugen erhöhte kinetische Kettenlängen. Mit dem Einsetzen des Geleffektes nimmt daher auch der Polymerisationsgrad sprunghaft zu. Das nachfolgende erneute Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit wird als Glaseffekt bezeichnet. Auf Grund der hohen Viskosität in den Latexteilchen können nun auch Monomermoleküle nicht mehr zu den radikalischen Kettenenden diffundieren. Die konventionell berechnete Wachstumskonstante wird kleiner und damit auch der Polymerisationsgrad der Ketten. Schließlich stoppt die Polymerisation, ohne daß der vollständige Monomerumsatz erzielt wird.

Durch die Polymerisation wächst das in der Mizelle vorhandene Makroradikal, bis es schließlich durch ein in die Mizelle eindringendes zweites Initiatorradikal terminiert wird. Bei der Emulsionspolymerisation entstehen daher im Vergleich zu Masse- oder Suspensionspolymerisationen viel höhere Molmassen.

Für den stationären Zustand einer konstanten Polymerisationsgeschwindigkeit in Intervall II haben *Smith* und *Ewart* mathematische Modelle entwickelt, die als *Smith-Ewart-Fälle* I, II und III bekannt sind.<sup>32</sup> Bei dem für Emulsionspolymerisationen charakteristischen *Smith-Ewart-Fall* II geht man von folgenden Überlegungen aus: Die Konzentration an Radikalen in Latexpartikeln kann nur konstant sein, wenn pro Zeiteinheit genau so viele Radikale neu gebildet wie verbraucht werden. Ein in ein Latexteilchen eintretendes Radikal startet eine Kette. Auf Grund des kleinen Volumens der Latexteilchen rekombiniert ein zweites eintretendes Radikal sofort mit dem bereits vorhandenen Makroradikal, die Polymerisation bricht dann ab. Erst wenn ein drittes Radikal eindringt, wird sie erneut gestartet. Die Abbruchgeschwindigkeit ist größer als die Eintrittsgeschwindigkeit. Während die Radikale nur langsam in die Teilchen eindringen (etwa alle 10-100 Sekunden<sup>33</sup>), erfolgt

## 2. Grundlagen

---

der Kettenabbruch etwa  $10^{-3}$  Sekunden nach Eindringen des zweiten Radikales, d.h. praktisch sofort. Der Austritt der Radikale aus den Latexteilchen wird im Rahmen der Theorie vernachlässigt. Zu jedem Zeitpunkt enthält demnach ein Latexteilchen entweder ein Radikal oder gar keines. Im zeitlichen Mittel ist die durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen gleich 0,5 ( $\bar{n} = 0,5$ ).

Da die Zeit zwischen den Eintritten des ersten und des zweiten Radikales groß ist, werden Polymere mit hohen Molmassen gebildet. Die wachsenden Makromoleküle sind in den Mizellen gegen Rekombination mit neu entstehenden Radikalen des Initiators geschützt. Daher entstehen bei der Emulsionspolymerisation Polymere höherer Molmassen als bei der Substanzpolymerisation.<sup>34</sup>

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der wachsenden Ketten, d.h. der Teilchenzahl abhängig. Bei konstanter Reaktionsrate (Intervall II) ist daher auch die Konzentration der Makroradikale im Gesamtsystem konstant. Ihre Entstehungsrate muß gleich der Abbruchgeschwindigkeit sein, da andernfalls die Reaktionsrate absinken oder explosionsartig ansteigen würde. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht.

Dieser Ansatz gilt jedoch nur für kleine Umsätze. Bei höheren Umsätzen (Geleffekt) und größeren Teilchendurchmessern kann die mittlere Zahl der Radikale pro Latexteilchen größer als 0,5 werden (*Smith-Ewart-Fall III*). Umgekehrt ist bei erhöhter Wahrscheinlichkeit von Radikalausritten aus den Latexpartikeln  $\bar{n}$  kleiner als 0,5 (*Smith-Ewart-Fall I*).

Die kinetischen Merkmale einer (Makro)emulsionspolymerisation sind ein zwischen 30 und 50 % Umsatz liegendes Maximum der Reaktionsrate ( $v_{\max}$ ) und ein Gelpeak.<sup>35</sup>

Für die Mikroemulsionspolymerisation wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen. Da auf Grund der hohen Tensidkonzentration keine Monomertröpfchen, sondern mit Monomer gequollene Mizellen bzw. Mikrotröpfchen vorliegen, wird Intervall II nicht beobachtet. Nur in einem Bruchteil der Mikrotröpfchen kommt es im Verlauf von Intervall I zur Nukleation, während die verbleibenden Mikrotröpfchen als Monomerreservoir dienen. Direkt im Anschluß folgt jetzt Intervall III, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt kontinuierlich ab. Zu diesem Zeitpunkt sind die Reservoir erschöpft, d.h. es diffundiert kein Monomer mehr zum Reaktionsort. Wegen der geringen Tröpfchengröße wird ein Geleffekt in Mikroemulsionen nicht beobachtet.

Im Reaktionsprofil von Mikroemulsionen fehlen Intervall II und der Gelpeak. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\max}$  wird bei einem Umsatz von 39 % erreicht.<sup>36</sup>

### 2.2.2. Nukleationsmechanismen

In der Literatur werden gegenwärtig drei Nukleationsmechanismen für die Heterophasenpolymerisation diskutiert: mizellare Nukleation<sup>31,37</sup>, homogene Nukleation<sup>38,39,40</sup> und Tröpfchennukleation<sup>41,40</sup>. Diese Mechanismen sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Der mizellare Nukleationsmechanismus (A in Abbildung 2.7) geht vom Radikaleintritt in eine mit Monomer gequollene Mizelle aus, in der dann eine Polymerkette entsteht. Weiteres Monomer diffundiert von anderen mit Monomer gequollenen Mizellen heran, welche als Monomerreservoir dienen. Es wird eine sehr breite Teilchengrößenverteilung erhalten. Dieser Mechanismus ist für aus der kontinuierlichen Phase gestartete Mikroemulsionspolymerisationen charakteristisch. Er kann nur auftreten, wenn die Tensidmenge höher als der entsprechende cmc-Wert liegt. Durch die Präparationstechnik einer Miniemulsion – die Tensidmenge läßt keine Koexistenz von Tröpfchen und Mizellen zu – kann die mizellare Nukleation ausgeschlossen werden. Die Oberflächenspannungswerte von Miniemulsionen liegen meist oberhalb der von gesättigten Tensidlösungen, d.h. es sind keine freien Mizellen vorhanden.<sup>42</sup>

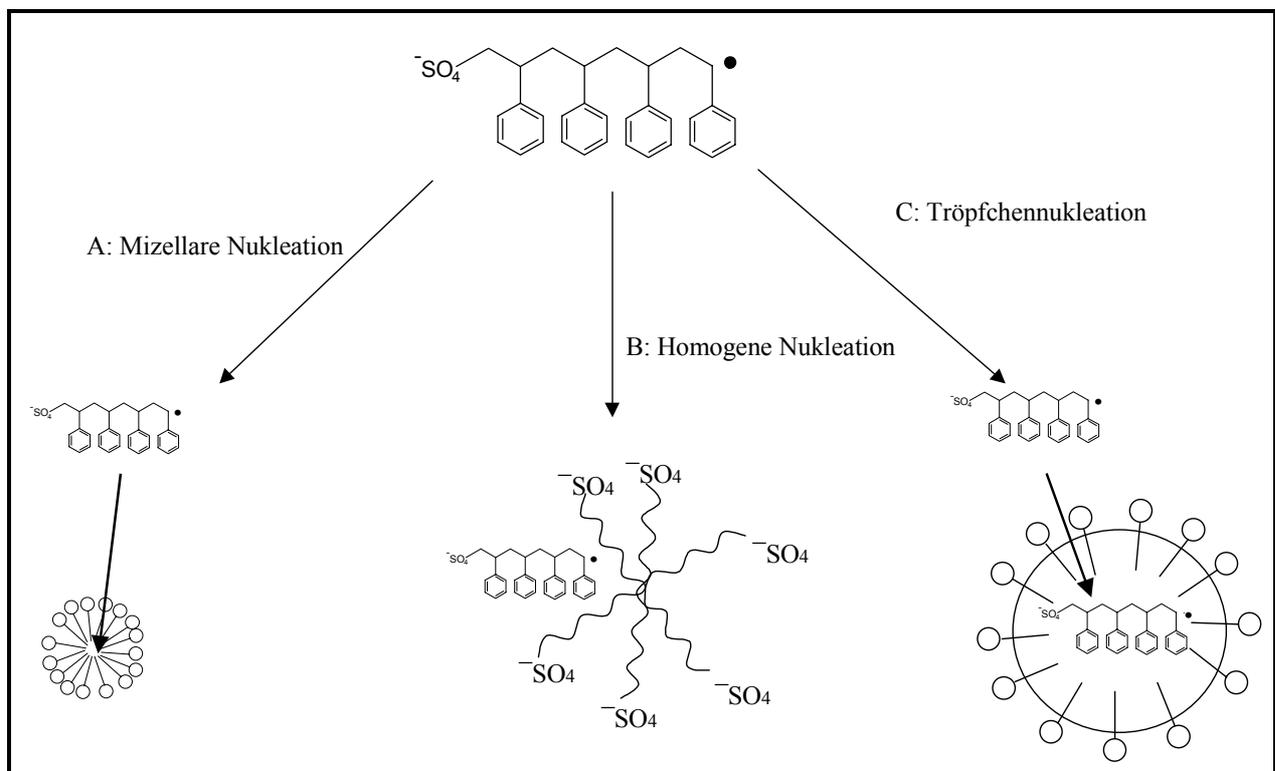


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Nukleationsmechanismen.

Bei der Tröpfchennukleation (C in Abbildung 2.7) wird jedes einzelne Tröpfchen nukleiert. Tröpfchen unterscheiden sich von mit Monomer gequollenen Mizellen durch ihre

## 2. Grundlagen

---

Größe und ihre unvollständige Bedeckung mit Tensid. Die Reaktion findet in jedem Tröpfchen separat statt und ähnelt einer Substanzpolymerisation. In den emulgierten Tröpfchen wird die Polymerisation über ein eindringendes Radikal gestartet, welches mit dem dort vorliegenden Monomer reagiert. Für ein ideales Miniemulsionssystem ist die Tröpfchennukleation der bevorzugte Mechanismus.<sup>43</sup> Die erfolgreiche Anwendung von öllöslichen Initiatoren für die Miniemulsionspolymerisation kann dadurch ebenfalls verstanden werden.<sup>44</sup>

Ein zweiter möglicher Mechanismus, der auch bei der Miniemulsionspolymerisation diskutiert werden muß, ist die homogene Nukleation (B in Abbildung 2.7). Die Signifikanz dieses Prozesses für tensidfreie Emulsionspolymerisationen ist von *Tauer* und *Kühn*<sup>45</sup> herausgestellt worden. Danach bilden sich in der frühen Nukleationsphase Cluster aus wasserlöslichen Oligomeren. Ab einer bestimmten Clustergröße (gegeben durch die Anzahl der Oligomere und deren Kettenlänge) sind die Partikel thermodynamisch stabil. Während sich kleinere Cluster wieder auflösen, dienen die größeren als Nukleationskeime und wachsen weiter. Als weiteres Modell für die Nukleation werden die Selbstnukleierung einzelner Oligomerketten und die koagulative Nukleierung diskutiert, bei der Koagulation von Nukleationskeimen auftritt.<sup>46</sup>

Dieser Mechanismus reagiert empfindlich auf die gesamte Initiatorkonzentration und die Löslichkeit des eingesetzten Monomers. Bei der Styrol-Miniemulsionspolymerisation ist dieser Vorgang von untergeordneter Bedeutung. In der Literatur wird übereinstimmend beschrieben, daß die Nukleation der Miniemulsionsteilchen hauptsächlich in den Tröpfchen stattfindet. Viel diskutiert ist jedoch der Anteil, den die homogene Nukleation zur Partikelbildung beiträgt. *Choi et al.*<sup>47</sup> behaupten, daß lediglich 20 % der Tröpfchen direkt nukleiert werden. *Reimers* und *Schorck*<sup>48</sup> gehen von einer Tröpfchennukleation von mindestens 95 % aus.

### 2.2.3. Miniemulsionspolymerisation

Für die Präparation einer Miniemulsion wird das System bestehend aus Öl, Wasser, Tensid und einem Hydrophob einer hohen Scherung unterworfen. Insgesamt können dadurch stabile Emulsionen (und nach der Polymerisation auch Latices) mit sehr geringen Tensidanteilen hergestellt werden. Eine Stabilisierung der Tröpfchen wird nicht allein durch das Tensid, sondern zusätzlich durch das Hydrophob erreicht. Der in der Literatur<sup>49</sup> verwendete Begriff „Cotensid“ ist nicht korrekt, da es sich dabei nicht um ein Amphiphil handelt. Es reichert sich nicht an der Phasengrenzfläche an, sondern ist als hydrophobes

Reagenz im gesamten Tröpfchen verteilt. Die hydrophobe Substanz zeichnet sich durch eine extrem geringe Wasserlöslichkeit aus. Aus diesem Grund ist die Bezeichnung „Hydrophob“ wesentlich geeigneter.

Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, wird das Hydrophob in der Monomerphase gelöst (in dieser Arbeit wird meist Hexadekan (HD) eingesetzt). Diese wird dann zu einer Tensidlösung gegeben. Nach kräftigem Rühren wird die Mischung mittels Ultraschall oder eines Hochdruckhomogenisators emulgiert. Die Polymerisation der so gebildeten Tröpfchen erfolgt entweder mit einem wasserlöslichen Initiator aus der kontinuierlichen Phase oder mit einem öllöslichen Initiator, der in der Monomerphase vor der Emulgierung gelöst wird.

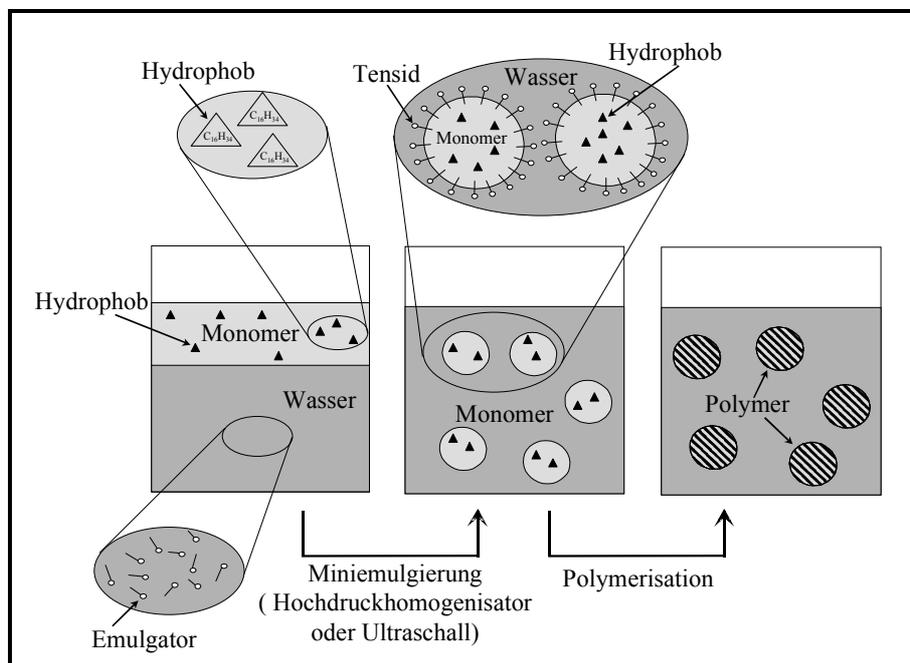


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zur Herstellung einer Miniemulsion. Die wesentlichen Unterschiede zu den konventionellen Methoden sind der Hydrophobzusatz und die Homogenisierung mit Ultraschall bzw. einem Hochdruckhomogenisator.

Die geringe Tröpfchengröße der Miniemulsionen resultiert aus der Homogenisierung der Öl/Wasser-Mischung durch die Anwendung von hohen Scherfeldern auf das System. Diese Nanotröpfchen können nur durch die entsprechende Tensid/Hydrophob-Kombination stabilisiert werden. Im Gegensatz zur konventionellen Emulsionspolymerisation sind hauptsächlich die Tröpfchen selber der Ort der Nukleation (Tröpfchennukleation, vgl. Kapitel 2.2.2). Eine Umverteilung durch Monomerdiffusion in der Wasserphase findet idealerweise nicht statt.<sup>50</sup> Eine ideale Miniemulsionspolymerisation kann daher so beschrieben werden, daß jeder Monomer-Nanotropfen unabhängig von allen anderen

## 2. Grundlagen

---

polymerisiert, und daß die Monomertropfen vor der Polymerisation und die Polymerpartikel nach der Polymerisation ungefähr die gleiche Größe haben.<sup>51</sup>

Die Herstellungsmethode der Miniemulsion hebt sich durch den Zusatz des Hydrophobs und den Homogenisierungsschritt von den anderen Emulsionstechniken ab. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Literatur bezüglich dieser beiden Kriterien gegeben werden.

Zur Herstellung einer feinteiligen Emulsion müssen die kleinen Tröpfchen gegen Koaleszenz und *Ostwald*-Reifung stabilisiert werden. Eine Stabilisierung gegen Koaleszenz wird durch die Zugabe eines geeigneten Tensides erreicht. Bisher wird in der Literatur fast ausschließlich die Formulierung von Miniemulsionen mit dem anionischen Natriumdodecylsulfat (SDS) beschrieben. Die Stabilisierung mit SDS allein reicht nicht aus, um die *Ostwald*-Reifung der kleinen Tröpfchen zu unterdrücken.<sup>52</sup> Im Falle der Miniemulsion wird eine Stabilisierung durch die Zugabe einer kleinen Menge eines öllöslichen, und nahezu wasserunlöslichen Reagenzes erreicht. Wie in Kapitel 2.1.2 bereits erläutert, wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Tröpfchen durch die Diffusionsrate der am wenigsten wasserlöslichen Komponente durch das Medium kontrolliert. *Higuchi* und *Misra* untersuchten daher den Einfluß von Hexadekan auf die Emulsionsstabilität.<sup>53</sup> Der Zusatz eines osmotischen Reagenzes (z.B. Hexadekan) bewirkt den Aufbau eines osmotischen Druckes in den Teilchen und drängt daher die *Ostwald*-Reifung zurück (vgl. Kapitel 3.4.2).

*Ugelstad et al.*<sup>41</sup> fanden eine zunehmende Stabilität in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Hydrophobs. Bei Verwendung von Hexadekan zeigten *Delgado et al.*<sup>54</sup>, daß eine maximale Stabilität bei einem molaren Verhältnis von HD:SDS von 4:1 erreicht werden kann.

Da die Verwendung von Hexadekan auf Grund seiner Flüchtigkeit in kommerziellen Miniemulsionen unerwünscht ist, wurden andere Agenzien eingesetzt, die neben ihrem hydrophoben Charakter weitere Eigenschaften mitbringen. Dodecylmercaptan wirkt als Kettenüberträger. Der Zusatz zu Miniemulsionen führte ebenfalls zur erfolgreichen Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung.<sup>55</sup> Styrol-Miniemulsionen konnten auch mit reaktiven hydrophoben Reagenzien, wie Dodecylmethacrylat (DMA) oder Stearylmetacrylat (SMA) gegen *Ostwald*-Reifung stabilisiert werden.<sup>56</sup> Je höher die Wasserlöslichkeit des Hydrophobs, desto größer ist das Ausmaß der *Ostwald*-Reifung. Der häufig verwendete Cetylalkohol (CA) stabilisiert die Tröpfchen nur unzureichend und ist ohne eine weitere hydrophobe Komponente (wie z.B. ein Polymer) nicht ausreichend.<sup>57</sup> Das führte zu der Reihenfolge der Stabilisierung von CA > DMA > SMA > HD. Im Rahmen einer Copolymerisation kann auch

eines der Monomere als hydrophobes Reagenz eingesetzt werden.<sup>58</sup> Dabei wurde Methylmethacrylat mit p-Methylstyrol, Vinylhexanoat oder Vinyl-2-ethylhexanoat copolymerisiert.

Die Verwendung eines Polymers als hydrophobem Reagenz beschreibt *Fontenot*.<sup>59</sup> Ein Polymer erfüllt die wichtigsten Voraussetzungen eines osmotischen Reagenzes: es ist wasserunlöslich und kompatibel zum Monomer. Es konnte gezeigt werden, daß der Einsatz eines Polymers auch ohne Zusatz von CA zu stabilen Tröpfchen während der Reaktion führt.<sup>60</sup>

Die Polystyrolzugabe zur Monomerphase vor dem Homogenisierungsschritt führt bei der Verwendung von Cetylalkohol (CA) als hydrophobem Reagenz zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und kleineren Teilchen im Vergleich zu einer Miniemulsion ohne Polystyrol.<sup>61</sup> Wenn Hexadekan als Hydrophob eingesetzt wurde, war die Reaktionsbeschleunigung nicht zu beobachten.<sup>62</sup> Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß CA kein geeignetes hydrophobes Reagenz ist. Es liegen keine einheitlichen Tröpfchengrößen vor und eine Diffusion während der Polymerisation kann nicht ausgeschlossen werden.<sup>63</sup>

*Reimers et al.*<sup>64</sup> haben ein Modell entwickelt, welches polymerisierbare Miniemulsionen, denen ein Polymer zugesetzt wurde, mit gequollenen Polymerteilchen gleichsetzt. Die Emulsionen sind nicht thermodynamisch, aber kinetisch stabil. Das bedeutet, daß die *Ostwald*-Reifung der kleinen Tröpfchen zurückgedrängt wird und eine Nukleation und Polymerisation der Tröpfchen vor Eintreten einer diffusionsbedingten Instabilität möglich ist. Monomer-Miniemulsionen mit einer dauerhaften Stabilität wurden auch mittels diffusiver Quellung von Vinylchlorid Monomer in vorgefertigten, polydispersen Präemulsionen eines wasserunlöslichen Öls oder in monodispersen Oligomerstyrol-Saatteilchen erhalten.<sup>65</sup>

Auch die Verwendung von öllöslichen Initiatoren führt zu stabilen Miniemulsionen und bewirkt darüber hinaus, daß die Nukleation ausschließlich in den Tröpfchen stattfindet.<sup>66</sup>

Ein Faktor, der die Bildung einer Miniemulsion wesentlich bestimmt, ist der Homogenisierungsschritt. Mit zunehmendem Energieeintrag nimmt die Teilchengröße der Emulsion ab. Das kann entweder über die Ultraschallintensität oder über die Beschallungsdauer geregelt werden.<sup>67,68</sup> Für eine spezifische Zusammensetzung einer Emulsion existiert ein Grenzwert des optimalen Energieeintrages, der zu einer maximalen Grenzfläche führt.<sup>69</sup> Der Ultraschalleintrag bewirkt eine bessere Monodispersität der Emulsion gegenüber dem mechanischen Rühren, da die erforderliche Energie beim Rühren nicht erreicht wird.<sup>70</sup>

## 2. Grundlagen

---

Nachdem durch Ultraschall die maximale Grenzfläche, d.h. die minimale Tröpfchengröße, zwischen den beiden Phasen ausgebildet wurde, führt zusätzlich eingebrachte Energie nur noch zu einer Reduzierung der Polydispersität der Emulsionströpfchen.<sup>71,72</sup> Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, erfolgt dieser Prozeß über das kurzfristige Zerschlagen der Tröpfchen zu noch kleineren Tröpfchen, die sich sofort anschließend durch Kollision wieder zur optimalen Tröpfchengröße vereinigen. Die Emulgierung kann auch mit einem Hochdruckhomogenisator erfolgen.<sup>73</sup> Dabei wird die Emulsion unter hohem Druck durch eine Düse zerstäubt. Die Emulsionen, die mittels Ultraschall hergestellt wurden, weisen kleinere Teilchengrößen und eine höhere Stabilität auf, als die mit einem Homomixer hergestellten.<sup>74,75</sup> Die eingebrachte Gesamtenergie ist beim Homomixer offensichtlich nicht ausreichend.

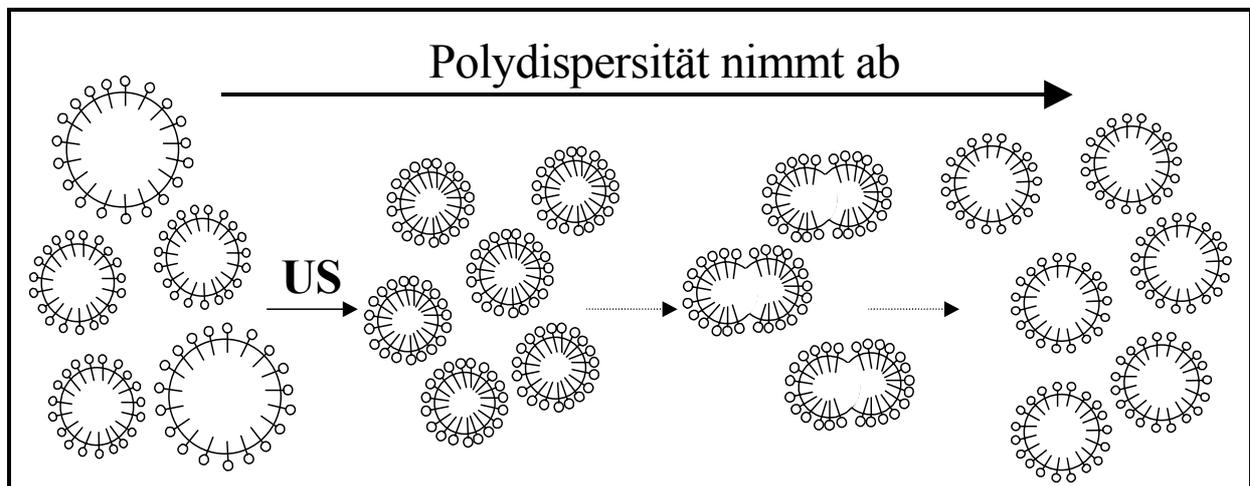


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Homogenisierungsschrittes. Mit zunehmendem Energieeintrag durch Ultraschall (US) nimmt die Polydispersität der Probe ab.

### 2.3 Oberflächenspannung

#### 2.3.1. Bestimmung der Oberflächenspannung

Auf Grund ihres amphiphilen Charakters werden Tenside an der Grenzfläche Wasser/Luft stark adsorbiert. Da Luft gegenüber Wasser einen hydrophoben Charakter hat, versuchen sich die Tenside mit ihrem hydrophoben Teil an der Oberfläche zur Luft hin zu orientieren (Abbildung 2.10). Dadurch werden die Kohäsionskräfte des Wassers erniedrigt, und die Oberflächenspannung sinkt ab. Ab einer für jedes Tensid charakteristischen Konzentration lagern sich die Moleküle zu Aggregaten, meistens sogenannten Mizellen, zusammen. Es tritt ein Knick in der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung

auf. Der Knick wird als kritische Mizellbildungskonzentration ( $cmc = \text{critical micelle concentration}$ ) bezeichnet (Abbildung 2.10).

Wenn sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten der Tenside zusammenlagern, können sie die Struktur des Wassers in ihrer Umgebung nicht mehr beeinflussen. Diese Verminderung der Strukturänderung des Wassers ist die Ursache für die Erniedrigung der freien Energie bei der Mizellbildung.

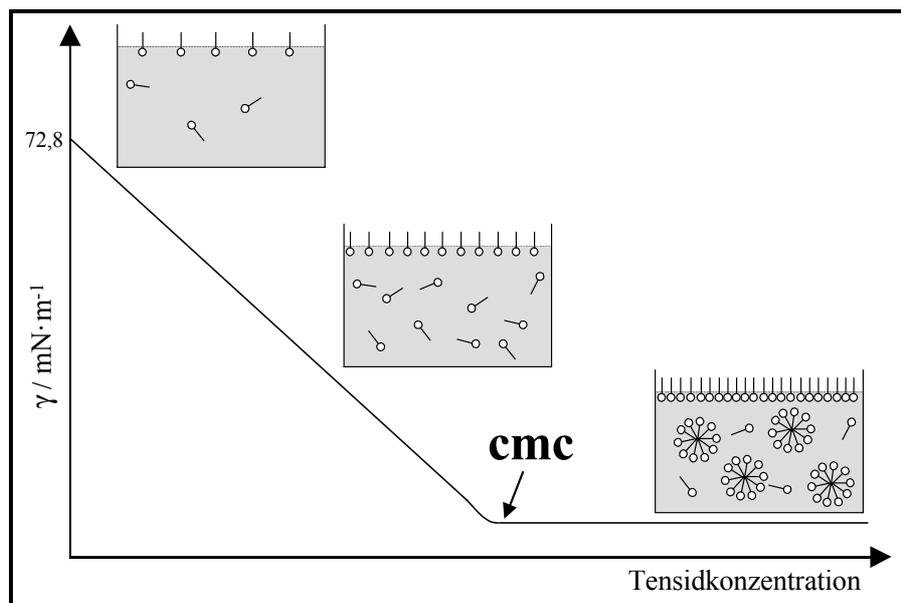


Abbildung 2.10: Änderung der Oberflächenspannung einer Tensidlösung mit der Konzentration. Der Knick der Kurve entspricht der kritischen Mizellkonzentration ( $cmc$ ).

Eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung beruht auf der Messung der Kraft, die zur Vergrößerung einer Oberfläche benötigt wird. Bei der *DuNöuy*-Ringmethode wird ein in einen Drahtrahmen gespannter Platindraht der Länge  $l$  in eine Flüssigkeit getaucht und langsam wieder herausgezogen, wobei eine Flüssigkeitslamelle an ihm haftet. Die Zugkraft  $F_{Z,\max}$  der Flüssigkeitslamelle nimmt beim Herausziehen zunächst zu, um nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder abzusinken, bis schließlich die Lamelle abreißt. Die Oberflächenspannung ist nach

$$\gamma = \frac{F_{Z,\max}}{2 \cdot l} \quad 2.7$$

zu bestimmen, wobei der Faktor 2 durch die Ausbildung von zwei Oberflächen entsteht.

## 2. Grundlagen

---

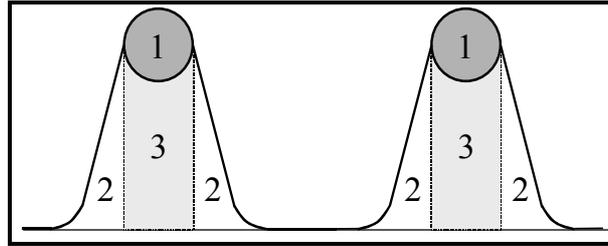


Abbildung 2.11: Querschnitt durch den Meßring: 1-Pt-Ir-Ring; 2-Flüssigkeitslamelle vor Erreichen des Kräftemaximums, 3-Flüssigkeitslamelle im Kräftemaximum.

Ein durch Glühen gereinigter Pt-Ir-Ring mit bekanntem Radius wird in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht, bis die Ringoberfläche vollständig benetzt ist. Wird der Ring anschließend in Richtung Flüssigkeitsoberfläche gezogen, so ist das dabei gemessene Kräftemaximum direkt proportional zur Oberflächenspannung. Im Kräftemaximum befindet sich die Lamellenoberfläche senkrecht zum Ring.

### 2.3.2. Titration eines Latex

Die Tensidverhältnisse in einem Latex sind mit denen in einer Tensidlösung vergleichbar. Im Latex wird zusätzlich zur Luft/Wasser-Oberfläche noch die Grenzfläche der Latexteilchen für die Tensidadsorption angeboten. Es stellt sich also ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Luft/Wasser-Oberfläche, der Lösung und der Grenzfläche der Teilchen zum kontinuierlichen Medium ein. Wenn die Oberflächenspannung höher als der cmc-Wert des Tensides liegt, so gilt für den Latex analog zu einer Tensidlösung, daß noch keine Mizellen vorliegen.

In Anlehnung daran entwickelte *Maron et al.*<sup>76,77,78</sup> eine Titrationsmethode, um die Eigenschaften der Teilchenoberfläche zu bestimmen. Die Methode basiert auf der Annahme, daß die Oberfläche der Latexpartikel P nicht komplett mit der ursprünglich vorliegenden Tensidmenge besetzt ist.

Die kontinuierliche Zugabe einer wäßrigen Lösung des Tensides zu der Polymerdispersion führt schließlich zu einer vollständigen Bedeckung der gesamten Partikeloberfläche durch Tensidmoleküle. Der Verlauf der Titration kann durch eine Reihe physikalischer Eigenschaften verfolgt werden (Oberflächenspannung, Leitfähigkeit etc.). Analog zu der konventionellen cmc-Bestimmung eines Tensides resultiert die Änderung aus der Bildung von Mizellaggregaten, sobald die Partikeloberfläche vollständig bedeckt ist und die kontinuierliche Phase die der cmc entsprechenden Menge an Tensid enthält.

Der Wert für die Partikeloberfläche  $P$  ist das Produkt aus der Tensidmenge, die an der Partikeloberfläche  $S_A$  adsorbiert ist, der effektiven Fläche, die von einem Molekül belegt wird  $A_{\text{Tensid}}$  und der *Avogadro-Zahl*  $N_A$ .

$$P = S_A \cdot N_A \cdot A_{\text{Tensid}} \quad 2.8$$

Die Tensidadsorption wird durch den Parameter  $A_{\text{Tensid}}$  ausgedrückt.<sup>79,80</sup> Für die Gültigkeit von  $A_{\text{Tensid}}$  muß die Annahme gemacht werden, daß die Teilchen monodispers sind. Mit zunehmender Lipophilie der Polymerpartikeloberfläche, nimmt der Wert von  $A_{\text{Tensid}}$  ab, da mehr Emulgatormoleküle pro Oberflächeneinheit des Latex adsorbieren. Die Größe  $A_{\text{Tensid}}$  gibt daher auch Aufschluß über die Oberflächenbeschaffenheit von Polymerlatexes.

### 2.3.3. Grenzflächenspannung

Die Fläche, die zwei Phasen eines Systems voneinander trennt, wird allgemein als Grenzfläche bezeichnet. Für die Moleküle an der Grenzfläche resultiert eine Anziehungskraft nach innen. Zur Vergrößerung der Grenzfläche müssen Moleküle aus dem Inneren an die Grenzfläche gebracht werden. Dabei muß Arbeit gegen die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit geleistet werden. Aus diesem Grund sind Tropfen kugelförmig, denn die Kugel ist die geometrische Form mit dem kleinsten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.

Verändert man eine Grenzfläche um den Betrag  $dA$ , so ist damit die Arbeit  $dW$  verbunden,  $dW = \gamma_{LL} \cdot dA$ .

Der Koeffizient  $\gamma_{LL}$  ist die Grenzflächenspannung oder spezifische Grenzflächenenergie des entsprechenden Materials.

Tropfen in einer Flüssigkeit befinden sich dann im Gleichgewicht, wenn die Tendenz der Grenzfläche, sich zu verkleinern, durch einen Überdruck im Inneren kompensiert wird. Abbildung 2.12 zeigt eine kugelförmige Grenzfläche mit dem Radius  $r$ , die zwei Phasen voneinander trennt.

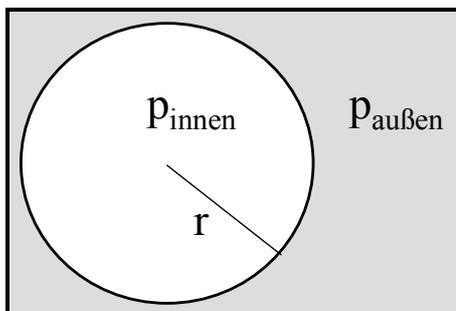


Abbildung 2.12: Im mechanischen Gleichgewicht ist der Druck auf den beiden Seiten einer gekrümmten Phasengrenze verschieden groß.

## 2. Grundlagen

---

Die Arbeit, die zu einer reversiblen Volumenvergrößerung  $dV$  der inneren Phase benötigt wird ( $dW = (p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}})dV$ ), entspricht der Arbeit zur Oberflächenvergrößerung  $dW = \gamma_{LL} \cdot dA$ . Das Volumen der Kugel beträgt  $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$ , ihre Oberfläche  $A = 4\pi \cdot r^2$ .

Somit ergibt sich für eine Kugelfläche die *Laplace*'sche Gleichung:

$$p_{\text{Laplace}} = \Delta p = p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}} = \frac{2 \cdot \gamma_{LL}}{r} \quad 2.6$$

Nach der *Laplace*'sche Gleichung herrscht auf der Innenseite einer gekrümmten Grenzfläche immer ein größerer Druck als auf der Außenseite. Bei einer ebenen Grenzfläche ist der Krümmungsradius unendlich groß. Die Gleichgewichtsbedingung ist einfach  $p_{\text{innen}} = p_{\text{außen}}$ .

### 2.4 Meßmethoden

#### 2.4.1. Trübungsmessung

Wenn Licht durch ein nicht-absorbierendes Medium strahlt, so wird die Intensität des Primärstrahls durch Lichtstreuung und Reflektion an den dispergierten Teilchen vermindert. Ein Maß für die Verminderung der durchgelassenen Intensität ist der Trübungskoeffizient  $T$ .<sup>81</sup> Das Verhältnis zwischen der Intensität des Primärstrahls  $I_0$  und der verbleibenden Intensität des Lichtes  $I$ , nachdem es das disperse Medium der Dicke  $l$  passiert hat, wird durch die Trübung  $T = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_0}{I}$  ausgedrückt.

Die Trübung kann nach der Theorie von *Mie*<sup>82,83,84</sup> durch die Anzahl der Partikel  $N$ , die Partikelgröße  $r$  und die optischen Konstanten der Polymerpartikel ausgedrückt werden:

$$T(\lambda) = N \cdot l \cdot \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} \cdot (2r)^2 Q_s(\alpha, m) f(r) dr, \quad \alpha = \frac{\pi \cdot 2r}{\lambda}, \quad m = \frac{n_p}{n_m} \quad 2.10$$

$T(\lambda)$  ist die Trübung bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $r$  der Radius der Partikel,  $f(r)$  die Teilchengrößenverteilung,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes innerhalb des Mediums relativ zu der im Vakuum ( $\lambda_0$ ):  $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_m}$ , wobei  $n_p$  bzw.  $n_m$  die Brechungsindices des Partikels bzw. des Mediums sind. Der Koeffizient  $Q_s$  beschreibt die Effektivität der Lichtstreuung durch die Partikel.

Die spezifische Trübung wird durch  $\frac{T}{c} = \frac{A}{c \cdot l} \cdot 2,303$  angegeben.  $A$  ist die Absorption,  $l$  die Weglänge des Lichtes,  $c$  ist die Konzentration ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) und  $\rho$  die Dichte der Partikel. Die folgende Formel ermöglicht dann die Berechnung der Partikelgröße des Latex.

$$r = \frac{T}{c} \cdot \frac{\rho \cdot \lambda^4}{8 \cdot \pi \cdot n^4} \cdot \left( \frac{m^2 + 2}{m^2 + 1} \right)^{1/3} \quad 2.11$$

Die genaue Teilchengröße konnte auf Grund der auftretenden Mehrfachstreuung in den hier vermessenen konzentrierten Systemen nicht genau bestimmt werden. Es war nur eine qualitative, nicht aber eine quantitative Aussage möglich.

### 2.4.2. Kalorimetrie

Durch Reaktionskalorimetrie kann fortlaufend die Wärmeproduktion der im Reaktor ablaufenden Reaktionen verfolgt werden. Die Wärme, die bei einem chemischen Prozeß frei wird, ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit.

In Abbildung 2.13 ist ein kombiniertes Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeter dargestellt. Detektiert wird die Temperatur der Heizflüssigkeit beim Eintritt in den Mantel ( $T_{\text{ein}}$ ), beim Austritt ( $T_{\text{aus}}$ ) und im Reaktorraum ( $T_R$ ).

Eine Klassifizierung der Reaktionsführungen erfolgt gemäß ihrer Betriebsart: adiabatisch, isoperibol oder isotherm.<sup>85</sup>

Bei einem adiabatischen Reaktionskalorimeter wird durch Anpassen der Manteltemperatur  $T_M$  des Kalorimeters an die Reaktortemperatur  $T_R$  im Idealfall eine Wärmespeicherung in der Reaktionsmasse erreicht. Da dabei keine Wärme über den Mantel abfließt, ist die Temperaturänderung dem Umsatz direkt proportional.

Für die isoperibole Betriebsart wird die Manteltemperatur konstant gehalten. Im Gegensatz zu aktiven Wärmeflußkalorimetern, bei denen die freiwerdende Wärme durch Anpassen der Manteltemperatur aus dem Reaktor abgeführt wird, erfolgt bei passiven Wärmeflußkalorimetern kein Eingriff in die Wärmeaustauschvorgänge durch eine Regelung. Die hier durchgeführten Experimente werden isoperibol betrieben, da  $T_M$  konstant ist und der Wärmefluß dann nur eine Funktion von  $T_R$  ist.

Isotherme Kalorimeter sind aktive Wärmeflußkalorimeter, d.h. hier wird durch Regelung des Wärmeffusses zur Umgebung die Reaktortemperatur konstant gehalten. Allerdings erfolgt nur im Idealfall der Wärmeaustausch an die Umgebung unendlich schnell, so daß es zu Abweichungen der Reaktortemperatur kommt.

## 2. Grundlagen

Die freiwerdende Wärme ergibt sich als Wärmefluß in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Mantel:<sup>86</sup>

$$P_{HF} = U \cdot A \cdot \left( T_R - \frac{T_{ein} - T_{aus}}{2} \right). \quad 2.12$$

U ist der Wärmedurchgangskoeffizient in  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  und A die Wärmeaustauschfläche in  $\text{m}^2$ .

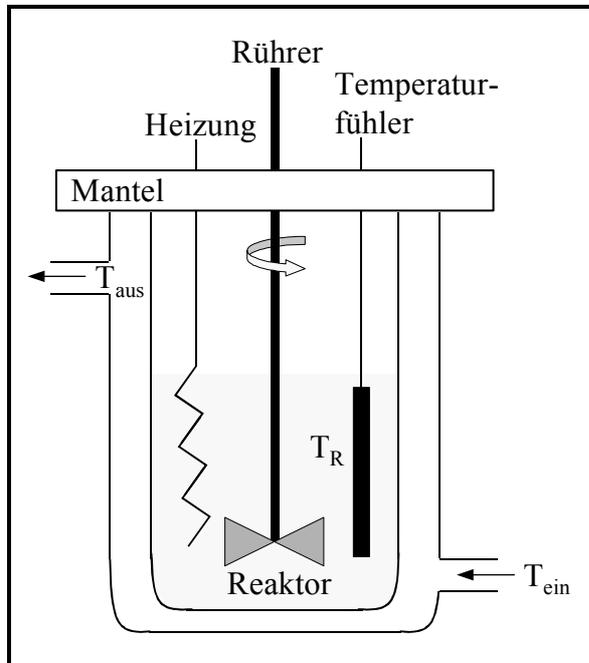


Abbildung 2.13: Funktionsschema eines kombinierten Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeters.

Da die Oberfläche des Reaktorgefäßes im Vergleich zum Mantel klein ist, kann das System bei großen Temperaturdifferenzen schnell auf kleine Veränderungen im Reaktionsprofil reagieren. Auf Grund der Abhängigkeit des Wärmeflusses von den Reaktionsbedingungen (Rührgeschwindigkeit, Viskosität etc.) muß jede Reaktion kalibriert werden. Dies geschieht mit einer definiert eingestellten Heizleistung im System vor der eigentlichen Reaktion. Der Vorteil gegenüber der Wärmebilanz ist, daß der Wärmefluß direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Jedoch ist bei der Wärmebilanz eine Kalibrierung nicht nötig. Für die Wärmebilanz gilt:

$$P_{HB} = F \cdot C_p \cdot (T_{ein} - T_{aus}). \quad 2.13$$

F ist die Flußrate in  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $C_p$  die Wärmekapazität des Thermostatisiermediums in  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Da die Temperaturdifferenz zwischen Einlaß und Auslaß des Mantels klein ist, ist diese Methode nicht so empfindlich und kurzzeitige Veränderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit sind nicht sichtbar. Der Vorteil ist die Unabhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Wärmefluß und Wärmebilanz ergänzen sich also zu einer aussagekräftigen Methode.

Die kalorimetrisch gemessene Reaktionswärme kann durch die folgende Formel in die Reaktionsrate umgerechnet werden:<sup>87</sup>

$$R_p = \frac{Q_r}{V_{aq} \cdot \Delta H_p} \quad 2.14$$

Dabei ist die Polymerisationsrate  $R_p$  der Quotient aus der Reaktionswärme  $Q_r$  und dem Volumen der wäßrigen Phase  $V_{aq}$  mit der molaren Polymerisationsenthalpie  $\Delta H_p$ , welche für Styrol bei  $-73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und für MMA bei  $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegt.<sup>88</sup> Der Umsatz kann durch Integration der Reaktionswärmekurve erhalten werden.

Die durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Emulsionströpfchen  $\bar{n}$  ist ein weiterer wichtiger Parameter bei der Betrachtung von kalorimetrischen Daten. Für die Auswertung von  $\bar{n}$  muß die Teilchenanzahl pro Liter der wäßrigen Phase  $N_p$  bekannt sein.

Wenn ein 1:1 Abbildungsprozeß der Miniemulsionströpfchen zum endgültigen Latex zu Grunde gelegt wird, so bleibt  $N_p$  während der Polymerisation konstant.  $N_p$  ist dann aus der dynamischen Lichtstreuung der auspolymerisierten Teilchen zugänglich. Die Monomerkonzentration in den Tröpfchen  $[M]_p$  wird wie folgt bestimmt:

$$[M]_p = \frac{\frac{1-x}{M_0}}{\frac{1-x}{\rho_M} + \frac{x}{\rho_P}} \quad 2.15$$

$x$  ist der prozentuale Umsatz, der durch Integration der kalorimetrischen Wärmeflußkurve gegeben ist.  $M_0$  ist die molare Masse des Monomers.  $\rho_M$  ist die Dichte des Monomers und  $\rho_P$  die des entsprechenden Polymers.

Nach der Bestimmung dieser Parameter wird  $\bar{n}$  nach der Formel

$$\bar{n} = \frac{N_A \cdot R_p}{k_p \cdot [M]_p \cdot N_p} \quad 2.16$$

berechnet.  $N_A$  ist die Avogadro-Zahl und  $k_p$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation. Die Geschwindigkeitskonstante für MMA ist mit den Werten aus Tabelle 2.2 und der Arrhenius-Gleichung<sup>89</sup>

$$k_p = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad 2.17$$

bestimmt worden. Der Faktor A in dieser Gleichung heißt präexponentieller Faktor. Die Größe  $E_a$  wird als die Aktivierungsenergie der Reaktion bezeichnet.

## 2. Grundlagen

Tabelle 2.2: Werte der Arrhenius Parameter für das Monomer MMA.<sup>90</sup>

A / $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
6,4	22,2

Für MMA ergibt sich bei einer Reaktionstemperatur von 70° C eine Geschwindigkeitskonstante von  $1041,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Geschwindigkeitskonstante für Styrol bei 70° C beträgt  $425,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>91</sup>

### 2.4.3. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Nach der klassischen Theorie kann Licht als eine elektromagnetische Welle, die sich aus einer elektrischen und einer magnetischen Komponente zusammensetzt, beschrieben werden. Das Licht tritt durch die Wirkungen des elektrischen Feldvektors auf die Elektronenhülle der Moleküle in Wechselwirkung mit der Materie.

Bei der Lichtstreuung wird die Intensität des Lichtes gemessen, das gegenüber der einfallenden Welle unter einem Winkel  $2\Theta$  gestreut wird.

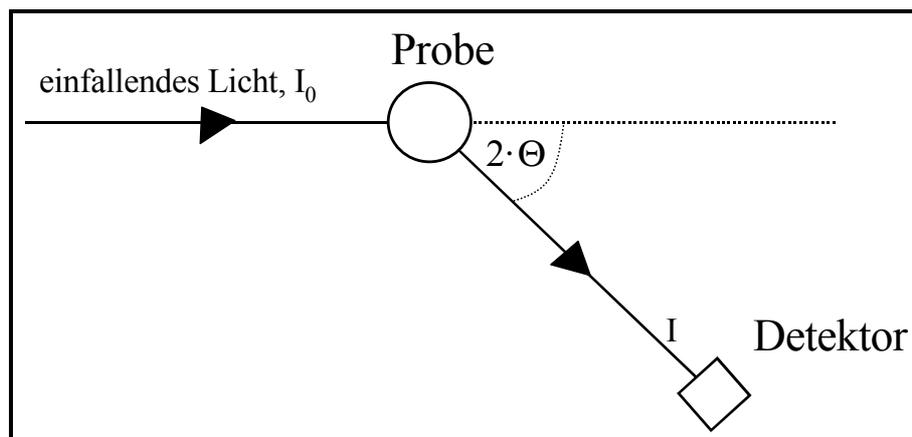


Abbildung 2.14: Grundprinzip der experimentellen Anordnung zur Untersuchung von Lichtstreuung.

In einer kolloidalen Dispersion bewegen sich die Teilchen aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Die dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering = DLS) nutzt diese Teilchenbewegung zur Bestimmung der Teilchengröße.

Mit einem Photomultiplier wird die Zahl der in einem bestimmten Zeitintervall in einem Streuwinkel  $2\Theta$  gestreuten Photonen gemessen. Die Zahl der Photonen ändert sich im Laufe der Zeit aufgrund der Bewegung der streuenden Teilchen. Die Zahl der zu einer bestimmten Zeit gestreuten Photonen erzeugt somit ein Interferenzmuster, das durch die relativen Positionen der Streuzentren im Streuvolumen entsteht. Die Analyse mittels eines Photonen-Korrelators ergibt eine zeitliche Korrelationsfunktion, welche eine Beziehung

zwischen der durchschnittlichen Intensität zur Zeit  $t$  und der Intensität zur Zeit  $(t+\tau)$  wiedergibt. Für große Werte von  $\tau$  sind  $I(t)$  und  $I(t+\tau)$  voneinander unabhängig, während bei sehr kurzen Verzögerungszeiten eine enge Beziehung zwischen den Intensitäten besteht. Diese Funktion ist daher ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eine bestimmte Strecke in einer Zeitspanne  $\tau$  zurücklegt. Für gleich große, kugelförmige Teilchen ist diese Korrelationsfunktion eine einfache exponentiell abklingende Funktion:

$$g(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right). \quad 2.18$$

Der Parameter  $\tau_c$  steht mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  der Teilchen in Beziehung:

$$\tau_c = \frac{1}{D \cdot q^2}. \quad 2.19$$

$q$  ist darin der Streuvektor und ergibt sich aus der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \Theta.$$

Trägt man  $\ln g(\tau)$  gegen  $\tau$  auf, so erhält man  $\tau_c$  aus der Steigung. Unter Annahme der *Stokes-Einstein-Gleichung* ( $D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$ , mit  $k = \text{Boltzmann-Konstante}$ ,  $T = \text{Temperatur}$ ,  $\eta = \text{Viskosität des Lösungsmittels}$  und  $r = \text{Teilchenradius}$ ) für den Diffusionskoeffizienten ist der hydrodynamische Radius  $r$  der Teilchen gegeben durch:

$$r = \left(\frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}\right) q^2 \cdot \tau_c. \quad 2.20$$

Aus der Auftragung von  $\frac{1}{\tau_c}$  gegen  $q^2$  erhält man aus der Steigung zunächst den Diffusionskoeffizienten  $D$  und damit den hydrodynamischen Radius  $r$  der Teilchen.

Bei nicht ideal monodispersen Systemen wird zur Beschreibung der Exponentialfunktion eine Kumulantenentwicklung durchgeführt. Die Bestimmung des Kumulanten  $\Gamma_n$  erfolgt durch Extrapolation der Anfangssteigung der Auftragung von  $\ln g(\tau)$  gegen  $\tau$ . Die Kumulanten sind über den Streuvektor  $q$  mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D = \frac{\Gamma_n}{q^2}. \quad 2.21$$

Die Polydispersität einer Probe läßt sich durch eine Anpassung der Kumulantenentwicklung an eine *Gaußverteilung* der intensitätsgewichteten Diffusionskoeffizienten bestimmen. Durch den Quotienten aus zweitem und erstem

## 2. Grundlagen

---

Kumulanten wird die Verbindung zwischen der besten Anpassung der logarithmischen Korrelationsfunktion und der Breite der *Gauß*-verteilung hergestellt:

$$\sigma = \frac{\Delta D}{D} = \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_1}. \quad 2.22$$

Die Standardabweichung  $\sigma$  entspricht dem Koeffizienten der Varianz für *Gauß*-verteilungsdichten und ist ein Maß für die Verteilungsbreite der Probe. Verteilungen im Bereich von  $\sigma < 0,3$  gelten als eng, von  $0,3 < \sigma < 0,4$  als moderat und im Bereich  $\sigma > 0,4$  als breit.

### 2.4.4. Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS)

Unter Kleinwinkel-Neutronenstreuung (small-angle neutron scattering = SANS) versteht man die elastische Streuung monoenergetischer Neutronen unter kleinen Streuwinkeln. In kolloidalen Systemen tritt die Neutronenstreuung bei sehr kleinen Winkeln auf. Die Streuung von Neutronen erfolgt am Atomkern.

Auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus (*de-Broglie*) von subatomaren Teilchen verhält sich ein Neutronenstrahl in bestimmter Hinsicht wie eine Welle. So werden bei der Streuung von Neutronen an Materie analoge Streumuster wie bei der Streuung von Lichtstrahlen erzeugt. Die Wellenlänge von Neutronen ist aber sehr klein – in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit in der Größenordnung 1-10 Å -, so daß bei der Streuung an Teilchen von kolloidaler Größe  $\frac{r}{\lambda} \gg 1$  ist. Die Streugleichung hat daher dieselbe Form wie die der Lichtstreuung:

$$\frac{I}{I_0} = A(\rho_p - \rho_m)^2 v^2 P(q). \quad 2.23$$

Hier ersetzt der Faktor  $(\rho_p - \rho_m)^2$  den Faktor mit den Brechungsindizes.  $\rho_p$  und  $\rho_m$  sind die Neutronen-Streulängen-Dichten der Teilchen bzw. des umgebenden Mediums. Die Streulängen-Dichte ergibt sich mit der Formel  $\rho = \sum_i b_i \cdot \frac{\delta \cdot N_A}{M_w}$  direkt aus der Streulänge  $b$  der Atomkerne, der Dichte  $\delta$  und der Molmasse  $M_w$  der Komponente und der *Avogadro*-Zahl  $N_A$ . Die Konstante A ist eine Apparatekonstante, die von der Wellenlänge der Neutronen sowie dem Abstand zwischen Probe und Detektor abhängt. Das Volumen des Teilchens wird mit  $v$  bezeichnet.

Der Formfaktor  $P(q)$  hat für Kugeln die Form

$$P(q) = \left[ \frac{(3 \sin q \cdot r - q \cdot r \cos q \cdot r)}{(q \cdot r)^3} \right]^2 \quad 2.24$$

und zeigt bei einer monodispersen Größenverteilung der Probe ein oszillierendes Verhalten. Der Abstand zwischen den einzelnen Peaks ist ein Maß für die Teilchengröße.

Neutronen-Streulängen-Dichten verschiedener Atome unterscheiden sich stark voneinander. Insbesondere sind Streulängen von Wasserstoff und Deuterium sehr verschieden ( $b_H = -3,74 \text{ m}^{-12}$ ,  $b_D = +6,67 \text{ m}^{-12}$ ), so daß beim Mischen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen Lösungsmittel mit sehr verschiedenen Werten für die Streulängen-Dichte  $\rho$  erhalten werden. Gleichung 2.23 zeigt, daß bei  $\rho_p = \rho_m$  keine Streuung entsteht, d.h. die Neutronen „sehen“ die Teilchen nicht. Dieses Prinzip kann zur Untersuchung von strukturierten Teilchen genutzt werden, etwa von Teilchen, die mit einer adsorbierten Schicht bedeckt sind. Man kann die Streulängen-Dichte des Lösungsmittels entweder an die der adsorbierten Schicht anpassen, um die Größe des Teilchenkerns zu ermitteln, oder aber an jene des Teilchenkerns, wenn die Dicke der adsorbierten Schicht abgeschätzt werden soll. Auf diese Weise läßt sich eine Methode zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen an kolloidale Teilchen entwickeln.

Ein zweites wichtiges Anwendungsgebiet der Kleinwinkel-Neutronenstreuung bildet die Untersuchung konzentrierter Dispersionen, die wegen ihrer Lichtundurchlässigkeit mit Lichtstreuungsmethoden nicht untersucht werden können.

Beim Übergang zu konzentrierteren Systemen muß neben dem intrapartikulären Formfaktor  $P(q)$  noch ein interpartikulärer Strukturfaktor  $S(q)$  berücksichtigt werden. Dieser wird durch die Anordnung der Partikel zueinander bestimmt. Ein allgemeiner Ausdruck für  $I(q)$  ist<sup>92</sup>

$$I(q) = \frac{N}{v} b^2 P(q) S(q). \quad 2.25$$

$N$  bezeichnet hier die Teilchenanzahl. Der Kontrastfaktor  $b$  hängt von der Art der Wechselwirkung zwischen der eingesetzten Strahlung und den streuenden Kernen ab. Der Kontrastfaktor  $b$  ist bei der Neutronenstreuung abhängig von der Art der streuenden Atomkerne.

Die Anpassung von Kugelformfaktoren an die gemessenen Streudaten ermöglicht die Bestimmung der Größe des Emulsionströpfchens und der nach der Polymerisation erhaltenen Latices.<sup>93</sup>

## 2. Grundlagen

---

### 2.4.5. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Mikroskopie ist die physikalische Grenze des Auflösungsvermögens durch die Wellenlänge der Strahlung vorgegeben.

Um Objekte beobachten zu können, deren Größe unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt, werden die Welleneigenschaften von Elektronen ausgenutzt. Die Wellenlänge der auf hohe Geschwindigkeit beschleunigten Elektronen ist durch die Beziehung von *de-Broglie*  $\lambda = \frac{h}{p}$  gegeben, wobei  $h$  für das *Planck*'sche Wirkungsquantum und  $p$  für den Impuls des Elektrons steht. Für Geschwindigkeiten weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit folgt  $\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v}$ , mit  $m_0$  als Ruhemasse des Teilchens und  $v$  als Geschwindigkeit des Teilchens.

Nach der Interferenztheorie von *Abbé* ist das Auflösungsvermögen  $\delta$  durch Gleichung 2.26 gegeben:

$$\delta = \frac{1,22 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad 2.26$$

Das Produkt  $n \cdot \sin \alpha = a$  wird numerische Apertur genannt, wobei  $n$  der Brechungsindex zwischen Objekt und Objektiv ist und  $\alpha$  der halbe Öffnungswinkel der Lichtstrahlen, die von einem Punkt des Objektes in das Objektiv gelangen. Der Abstand  $\delta$  zweier Punkte, die bei vorgegebener Wellenlänge und vorgegebener numerischer Apertur eines Mikroskopobjektives gerade noch unterschieden werden können, wird als Auflösungsvermögen des Mikroskops bezeichnet.

Der Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskops beginnt mit der Haarnadelkathode, von welcher die Elektronen emittiert werden. Sie werden anschließend durch den *Wehneltzylinder*, einer Metallkappe, die gegenüber der Kathode eine etwa 0,5 mm große Blendenöffnung hat, zu einem Strahl formiert. Auf dem Weg zur Anode hin durchlaufen die Elektronen die gesamte angelegte Beschleunigungsspannung.

Die Elektronen bewegen sich durch die axiale Bohrung der Anode hindurch und können mit Hilfe des Kondensorsystems auf die Probe gelenkt werden. Die Fokussierung der Strahlung geschieht mit Magnetspulen, durch deren rotationssymmetrische Magnetfelder die ausgehenden Elektronenstrahlen wieder in einem Punkt vereinigt werden. Die Probe befindet sich im Bereich der Objektivlinse. Das Bild ist in einer Beobachtungskammer im unteren Teil der Mikroskopsäule auf einem Bildschirm sichtbar. Um eine große freie Weglänge der

Elektronen und eine geringe Aufweitung des Elektronenstrahls durch Wechselwirkungen mit Gasteilchen zu gewährleisten, wird Elektronenmikroskopie stets im Hochvakuum betrieben.

Der elektronenoptische Kontrast durch ein Objekt entsteht, wenn an Stellen mit viel Materie die Elektronen aus ihrer Flugrichtung abgelenkt werden. Diese Elektronen gelangen nicht durch das Objektiv, wodurch diese Stelle des Objektes relativ dunkel auf dem Leuchtschirm erscheint. Je weniger Materie sich im Elektronenstrahl befindet, desto heller ist also das Leuchtschirmbild. Das TEM-Bild entsteht im Wesentlichen also durch Streuung und Absorption im Objekt, und der Kontrast ist in erster Linie eine Funktion der Massendickedifferenzen des Objektes. Wegen der starken Wechselwirkung von Elektronen mit Materie können daher nur geringe Präparatdicken durchstrahlt werden. Die Grenzdicke liegt bei etwa  $0,1 \mu\text{m}$ .

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich hauptsächlich auf Polystyrol-Latices. Polystyrol hat eine hohe Elektronendichte, so daß keine speziellen Präparationstechniken erforderlich sind. Der auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfergitter aufgebrachte Latex wird so verdünnt, daß nach Verdampfen des Wassers eine Monolage der Latexteilchen erhalten wird.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Mit verschiedenen analytischen Methoden werden die Unterschiede der Miniemulsionspolymerisation im Vergleich zur Makro- bzw. Mikroemulsionspolymerisation untersucht und insbesondere ihre Vorteile betrachtet.

Die aus dieser Arbeit resultierenden Kriterien einer Miniemulsion sollen nachfolgend kurz vorgestellt werden:

1. Ein Energieeintrag des Homogenisierungsschritts bis zum stationären Zustand ergibt die minimale Teilchengröße. Die Emulsion weist an diesem Punkt eine minimale Polydispersität auf (vgl. Kapitel 3.1).
2. Die Latexpartikel sind im idealen Fall ein 1:1 Abbild der Tröpfchen. (vgl. Kapitel 3.2).
3. Die Teilchengröße wird durch die eingesetzte Tensidmenge bestimmt, wobei die Latexteilchen nicht vollständig mit Tensid bedeckt sind (vgl. Kapitel 3.3).
4. Durch den Einsatz eines hydrophoben Reagenzes, durch welches die *Ostwald-Reifung* der Tröpfchen zurückdrängt wird (vgl. Kapitel 3.4 und 3.5), sind Miniemulsionen kinetisch stabil.
5. Die Nukleation von Miniemulsionen findet hauptsächlich in den Tröpfchen statt (vgl. Kapitel 3.6).<sup>94</sup>
6. Miniemulsionströpfchen verhalten sich wie Nanoreaktoren (vgl. Kapitel 3.6). Das macht sie für ein breites Anwendungsfeld interessant.
7. Die Ergebnisse für SDS/Styrol-Latices sind grundsätzlich auf Systeme mit anderen Monomeren (vgl. Kapitel 3.7) und Tensiden (vgl. Kapitel 3.3.3) übertragbar.

Eine detaillierte Untersuchung der Parameter, die den Prozeß der Miniemulsionspolymerisation beeinflussen, soll die Besonderheiten dieser Technik unterstreichen. Zu diesen Parametern gehören die Tensidmenge und –art, die Initiatorart, das verwendete Monomer, die Ultraschalldauer und –intensität bei der Homogenisierung und das als Hydrophob zugesetzte Reagenz.

#### 3.1 Einstellen des kritisch-stabilisierten Zustandes

Neben dem Zusatz eines hydrophoben Reagenzes bestimmt der Dispergierprozeß (Ultraschall bzw. Hochdruck-Homogenisator) die Bildung einer Miniemulsion. Hier soll geklärt werden, inwieweit der Dispergierprozeß die Eigenschaften des Latex bestimmt, um den Vorgang der Miniemulgierung besser steuern zu können.

Der Einfluß des Energieeintrags auf die Emulsion wird durch Variation der Ultraschalldauer untersucht. Die auf identische Weise hergestellten Emulsionen werden zwischen 30 Sekunden und 20 Minuten beschallt, wobei die Ultraschallintensität beibehalten wird. Die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Ultraschalldauer wird durch Polymerisation der Emulsionen mit KPS bestimmt. Bei Polymer-Dispersionen verändern sich die Teilchengrößen bei Verdünnung nicht, so daß Lichtstreuexperimente durchgeführt werden können. Eine analoge Vermessung der Emulsionströpfchen ist auf diese Weise nicht möglich, da sich ihre Größe bei einer Verdünnung des kontinuierlichen Mediums ändert. Bei der Polymerisation wird der ideale Fall einer Erhaltung der Tröpfchengröße im Latex vorausgesetzt (vgl. Kapitel 3.2). Die Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

*Tabelle 3.1: Abhängigkeit des Teilchendurchmessers von der Ultraschalldauer. Die Miniemulsionen werden aus 6 g Styrol, 250 mg Hexadekan, 72 mg SDS und 24 g Wasser hergestellt.*

Ultraschalldauer / min	$d_1$ / nm	$\gamma$ / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0,5	135	63,2
1	112	66,3
2	96	67,8
5	87	68,5
10	84	68,6
20	83	68,7

$d_1$  = Teilchendurchmesser,  $\gamma$  = Oberflächenspannung

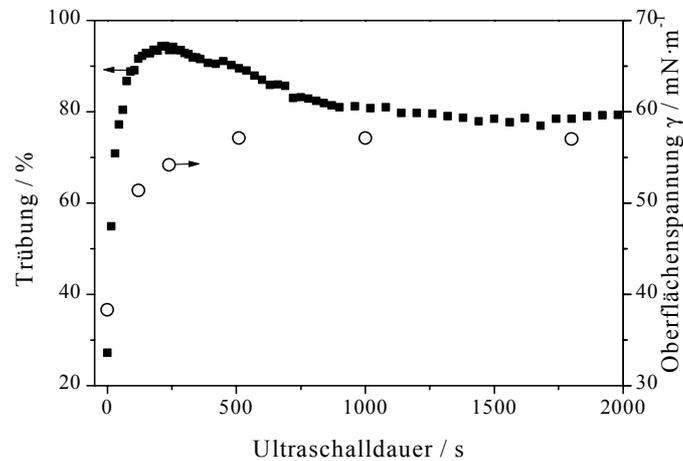
Die resultierende Teilchengröße hängt stark von der Ultraschalldauer ab. Erst ab einer Ultraschalldauer von 5 Minuten ändert sich die Teilchengröße nur noch wenig. Auch die Oberflächenspannungen der Latices bleiben konstant. Das bedeutet, daß durch die in das System eingebrachte Energie die minimale Teilchengröße erzielt ist, die für diese Zusammensetzung erreicht werden kann.

Über die Teilchengröße der resultierenden Latices wird auch die Reproduzierbarkeit des Dispergierprozesses überprüft, indem mehrere Latices auf identische Weise hergestellt werden. Die Wiederholung der Experimente ergibt reproduzierbare Teilchengrößen.

Um einen Einfluß von Temperaturschwankungen während des Miniemulgierens auszuschließen, wird die Temperatur mittels eines Eis- bzw. Wärmebades zwischen 0 °C und 60 °C variiert. Es ist kein systematischer Einfluß der Emulgiertemperatur auf die Teilchengröße der resultierenden Latices festzustellen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Mit online-Trübungsmessungen<sup>95</sup> und der Bestimmung der Oberflächenspannungen ist es möglich, den Dispergierprozeß einer Emulsion zu verfolgen (*Abbildung 3.1*). Um den Prozeß der Miniemulgierung zu verlangsamen, wird für dieses Experiment eine größere Menge angesetzt (30 g Styrol auf 270 g Wasser, d.h. 10 % Feststoffgehalt).<sup>96</sup>



*Abbildung 3.1: Verfolgung des Emulgierprozesses mittels Trübungs- bzw. Oberflächenspannungsmessung. Um den Prozeß zu verlangsamen, werden 30 g Styrol auf 270 g Wasser eingesetzt. Das Kurvenmaximum ist eine Folge der Meßtechnik (Wellenlänge des Sensors: 880 nm).*

Wie in *Abbildung 3.1* gezeigt, steigt die Trübung innerhalb der ersten 180 Sekunden steil an, fällt dann leicht ab und bleibt nach einer Ultraschalldauer von ca. 1000 Sekunden konstant. Die Oberflächenspannung steigt von  $38 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  vor dem Homogenisierungsprozeß auf  $57 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  nach 450 Sekunden. Die Oberflächenspannung erreicht also schon früher als die Trübung einen Plateauwert.

Die Oberflächenspannung ist mit der mittleren Tröpfchengröße korreliert, wohingegen die Trübung zusätzlich von der Größenverteilung der Tröpfchen abhängt. Das bedeutet, daß die minimale Tröpfchengröße bzw. die maximale Gesamtoberfläche der Miniemulsion bei Einsetzen des Oberflächenspannungsplateaus erreicht ist. Für die dargestellte Emulgierung geschieht das nach einer Ultraschalldauer von 450 Sekunden. Die Verteilung der Tröpfchengrößen ist jedoch noch breit, so daß ein zusätzlicher Energieeintrag zu einer Reduzierung der Polydispersität führt. Bei Einstellung des stationären, d.h. kritisch-stabilisierten Zustandes für die Miniemulsion erreicht dann auch die Trübung einen Plateauwert.

Da der Energieeintrag die Einstellung des kritisch-stabilisierten Zustandes bestimmt, ist, neben der Dauer, auch die Intensität des eingebrachten Ultraschalles von Bedeutung. Es kann nachgewiesen werden, daß bei Reduzierung der Ultraschallstärke länger homogenisiert werden muß, um zu gleichen Teilchengrößen zu gelangen.

Der kritisch-stabilisierte oder stationäre Zustand ist zu dem Zeitpunkt erreicht, an dem sich die minimale Tröpfchengröße und die optimale Tröpfchengrößenverteilung eingestellt hat.

#### 3.2 Größenerhalt der Tröpfchen während der Polymerisation

Eine Konsequenz der idealen Tröpfchennukleation ist eine 1:1 Abbildung der Tröpfchen zu den Latexteilchen. Wenn zusätzlich die Dichte der Tröpfchen bei der Polymerisation erhalten bleibt, ändert sich auch der Radius der Teilchen nicht. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß dies für Miniemulsionen annähernd gilt.

Die Größe der aus der Polymerisation resultierenden Partikel kann mit der Lichtstreuung oder mit mikroskopischen Methoden bestimmt werden. Die Dispersionen können verdünnt werden, ohne daß dadurch die Teilchengröße beeinflusst wird. Dagegen können die Emulsionstropfen nicht in verdünntem Zustand vermessen werden, da die Tröpfchengröße sich den durch Verdünnung veränderten Verteilungsgleichgewichten der Komponenten anpaßt. In der Literatur werden sowohl Lichtstreuungs<sup>97</sup> als auch CHDF<sup>98</sup>-Messungen (CHDF = capillary hydrodynamic fractionation) an Miniemulsionen beschrieben. Der Nachteil beider Techniken ist jedoch die erforderliche Verdünnung der Miniemulsionen. Selbst die Verdünnung der Emulsionen mit Monomer- bzw. Tensid-gesättigtem Wasser<sup>99</sup>, führt auf Grund von verschiedenen Löslichkeitseffekten zur Veränderung der Tröpfchengrößen. Darüber hinaus kann das starke Scherfeld während der CHDF-Messungen einen Einfluß auf die Tropfengröße haben.

In dieser Arbeit kommen daher Neutronen-Kleinwinkelstreuung (small-angle neutron scattering = SANS) und Leitfähigkeitsmessungen zur Charakterisierung der Tröpfchen bzw. der Partikel zur Anwendung.

Mit Hilfe der SANS können die Teilchengrößen vor bzw. nach der Polymerisation ohne eine Verdünnung des Systems bestimmt werden.

Die Wechselwirkung von Neutronen mit Materie ist so gering, daß auch bei unverdünnten Systemen die Intensitätsverluste von Primärstrahl und gebeugten Neutronen beim Durchgang durch die Probe minimal sind. Deshalb kann auch die Mehrfachstreuung, die üblicherweise in konzentrierten Systemen Probleme bereitet, vernachlässigt werden. Bei der SANS findet die Detektion im Bereich kleiner Streuwinkel statt und liefert so Aufschluß über große Strukturen (bis maximal 150 nm).

Die SANS ermöglicht auch eine Überprüfung des Einflusses einer kleinen Menge zugegebenen Polystyrols zur Monomerphase. Ebenfalls kann geklärt werden, ob Hexadekan an der Tropfenoberfläche<sup>100</sup> oder homogen im Tröpfchen verteilt vorliegt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Weitere Informationen über die Tensidverteilung während der Polymerisation werden durch die Messung der Leitfähigkeit erhalten.

Bei den SANS-Messungen werden das Hydrophob und das Tensid protoniert eingesetzt. Der Kontrast wird durch deuteriertes Styrol und Wasser erreicht. Die Streukurven der verschiedenen Miniemulsionen und Latices sind in Abbildung 3.2a dargestellt. Auf Grund ihrer hohen Teilchenzahldichte ist der Einfluß des Strukturfaktors bei kleinen  $q$ -Werten, d.h. kleinen Streuwinkeln zu berücksichtigen.

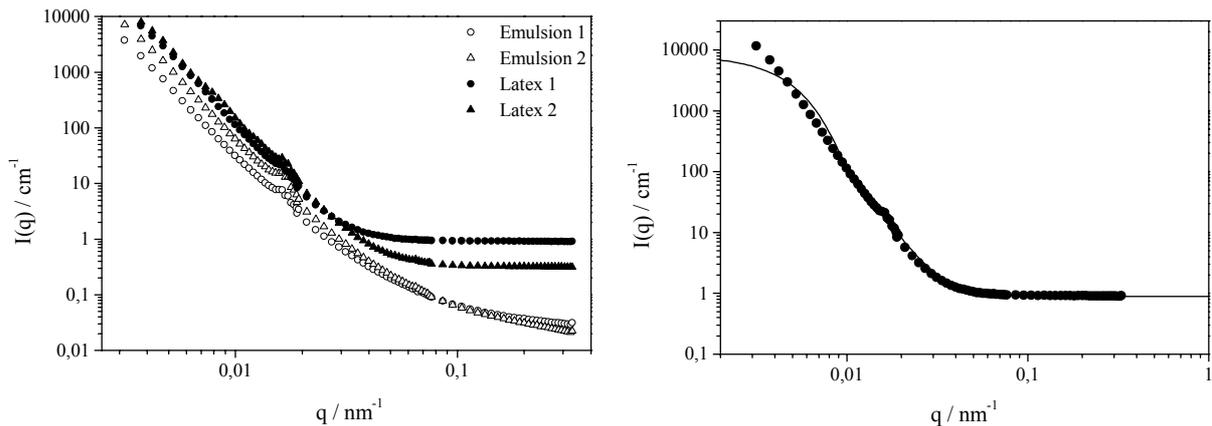


Abbildung 3.2: a) Auftragung der Streuintensität  $I(q)$  gegen den Streuvektor  $q$  von Miniemulsionen und ihren Latices. b) Anpassung (durchgezogene Linie) an die gemessene Streukurve (Kreise) des Latex 1. Die Anpassung ergibt den Partikelradius und die relative Standardabweichung.

Die vier Kurven weisen viele Ähnlichkeiten auf, und es lassen sich die folgenden charakteristischen Merkmale hervorheben:

1. Alle Kurven zeigen die Porod'sche  $q^{-4}$ -Abhängigkeit<sup>101</sup> unterhalb eines  $q$ -Wertes von  $0,02 \text{ nm}^{-1}$ . Dies ist charakteristisch für ein zweiphasiges System mit scharfen Grenzflächen. Der Streukontrast ermöglicht eine Beobachtung der Verteilung des Tensides und des Hexadekans. Das Hexadekan ist den Ergebnissen zufolge homogen im Tropfen verteilt. Es liegt nicht angereichert an der Grenzfläche vor.
2. Für alle Latices wird eine Oszillation des sphärischen Formfaktors bei ca.  $0,0162$  bis  $0,0166 \text{ nm}^{-1}$  beobachtet (Abbildung 3.2b). Aus der Anpassung in Abbildung 3.2b (durchgezogene Linie) für die gemessene Kurve von Latex 1 kann der mittlere Teilchenradius und die relative Standardabweichung (kleiner als 12 %) bestimmt werden. Der Wert für die Standardabweichung setzt sich neben der Teilchengrößenverteilung noch aus Verschmierungseffekten und der Wellenlängenverteilung der Neutronen zusammen. Die Tröpfchengröße bzw. die Größe des auspolymerisierten Latex liegen zwischen 120 und 123 nm. Der Dichteunterschied von Styrol ( $0,909 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zu Polystyrol ( $1,048 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ )

führt zu einer Verkleinerung der Teilchengröße um 4,5 %. Diese Differenz kann innerhalb der Meßgenauigkeit nicht bestimmt werden. Die Abweichung der gemessenen Werte von der angepaßten Funktion bei niedrigen  $q$ -Werten weist auf Packungseffekte der Tröpfchen (Strukturfaktor) hin. Der Einfluß des Strukturfaktors tritt bei kleineren als durch die Messung zugänglichen Werten auf und kann daher nicht weiter ausgewertet werden. Die konstante Position der Oszillation in der Streukurve ist ein Indiz für den Teilchengrößenerhalt während der Polymerisation. Dabei ist irrelevant, ob die Miniemulsion mit oder ohne Zugabe einer kleinen Menge an Polystyrol zur Monomerphase hergestellt wird. Hexadekan als osmotisches Reagenz ist ausreichend zur Generierung eines zum Größenerhalt notwendigen osmotischen Druckes.

3. Die Streukurven der Latexpartikel zeigen bei hohen  $q$ -Werten einen konstanten Streuuntergrund. Allerdings ist für die Kurven der Emulsionen ein Intensitätsabfall zu beobachten. Eine mögliche Ursache könnte in der unterschiedlichen Verteilung des Hexadekans in den Emulsionströpfchen bzw. den Latexteilchen liegen. Im flüssigen Inneren der Monomertröpfchen ist Hexadekan auf Grund seiner Mischbarkeit mit Styrol molekular gelöst und damit homogen verteilt. Mit Polystyrol ist Hexadekan nicht mehr mischbar. Es verteilt sich heterogen und bildet im Latex clusterähnliche Strukturen. Des weiteren führt die Initiatorzugabe zu einer Veränderung des Streukontrastes zwischen den Teilchen und dem umgebenden Medium. Dies erklärt insbesondere auch die Verschiebung der gesamten Streukurven zu größeren Streuintensitäten.

Der Vergleich der Daten von Latex 1 bzw. 2 zeigt, daß die Zugabe eines linearen und löslichen Polymers zur Ölphase vor der Präparation der Miniemulsion nicht zu einer veränderten Teilchengröße oder Teilchengrößenverteilung führt. Auch die Stabilität der Tropfen bzw. der Polymerteilchen bleibt unbeeinflusst von der Zugabe des Polymers.

Die Messung von Grenzflächenspannungen zwischen SDS/Wasser und Styrol-Lösungen variablen Hexadekangehaltes bestätigen, daß Hexadekan keine Tendenz zur Anreicherung an der Grenzfläche aufweist.<sup>100</sup>

Außer mit der SANS können die Stabilität der Emulsion und Veränderungen während der Miniemulsionspolymerisation anhand der spezifischen Leitfähigkeit verfolgt werden. Hierzu wird der ungeladene Initiator 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) eingesetzt, um einen Beitrag eines zusätzlichen Elektrolyten zu vermeiden. Die Tensidverteilung zwischen den verschiedenen Adsorptionsgrenzflächen (Teilchen/Wasser und Dispersion/Luft) bestimmt ausschließlich die Leitfähigkeit der Dispersion. Die Leitfähigkeit von freien Tensidmolekülen, Tensidmizellen und den geladenen Dispersionströpfchen unterscheidet sich signifikant. Durch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

eine Verminderung der Tröpfchenzahl auf Grund von Koaleszenz oder *Ostwald*-Reifung werden Tensidmoleküle oder Mizellen freigesetzt. Dieser Vorgang kann mit Hilfe der Leitfähigkeit verfolgt werden.

Um die Stabilität der Miniemulsion und die Teilchengrößenentwicklung während der Polymerisation zu verfolgen, wird die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit in Abbildung 3.3 gezeigt. In einem Referenzexperiment wird eine Miniemulsion ohne Initiator (AIBN) vermessen. Dasselbe Experiment wird anschließend mit Initiator durchgeführt.

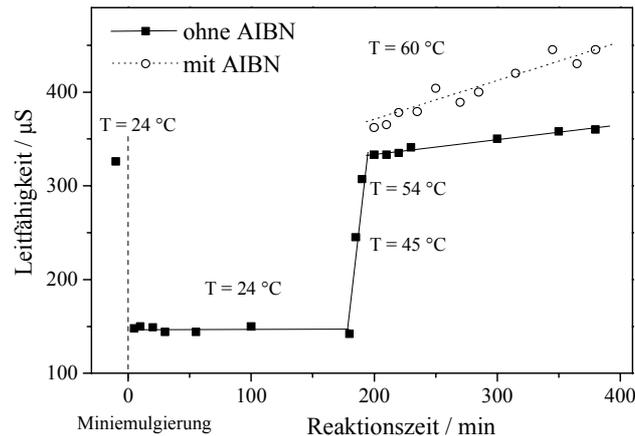


Abbildung 3.3: Zeitaufgelöste Leitfähigkeitskurve bei unterschiedlichen Bedingungen. Der erste Lauf (durchgezogene Linie) zeigt die Temperaturabhängigkeit ohne Initiatorzusatz. Für den zweiten Lauf (gestrichelte Linie) wird AIBN als Initiator zur Monomerphase hinzugefügt.

Nach einstündigem Rühren der Emulsion (noch keine Miniemulgierung) beträgt die Leitfähigkeit etwa 330  $\mu\text{S}$ . Die Miniemulgierung durch Ultraschall führt dann zu einer Verkleinerung der Tröpfchen. Wegen der damit verbundenen großen Oberflächenzunahme und der Tensidadsorption an die Tröpfchen nimmt die Leitfähigkeit auf 150  $\mu\text{S}$  ab. Nach Miniemulgierung bleibt dann im beobachteten Zeitfenster die Leitfähigkeit bei 24 °C konstant. Die Tröpfchen unterliegen in diesem Zeitraum nahezu keinen Veränderungen. Aufheizen bis zur Reaktionstemperatur von 60 °C führt zu einer Zunahme der Leitfähigkeit auf Grund der verstärkten Ionenbeweglichkeit. Die Desorption von Tensidmolekülen von der Oberfläche nimmt bei erhöhter Temperatur ebenfalls zu. Dennoch ist die Miniemulsion auch bei höheren Temperaturen stabil, denn die Leitfähigkeit ändert sich kaum. Das Experiment wird mit AIBN als Initiator wiederholt. Wie in Abbildung 3.3 gezeigt, nimmt die Leitfähigkeit während der Polymerisation nur leicht zu. Dies kann entweder durch das veränderte Adsorptionsverhalten der Tenside auf dem Monomer bzw. dem Polymer (vgl. Abbildung 3.9) oder durch eine geringfügige Teilchengrößenzunahme erklärt werden.

Durch die Kombination der hier beschriebenen Techniken konnte das Konzept des Größenerhaltes bzw. des Größenverteilungserhaltes der primären Tröpfchen zu den Teilchen des polymerisierten Latex in der Miniemulsionspolymerisation unterstützt werden. Innerhalb der Polymerisationszeit sind weder Koaleszenz noch *Ostwald*-Reifung der Tröpfchen meßbar. Essentiell ist eine stabile Ausgangssituation, d.h. kleine Primärtröpfchen mit einer engen Tröpfchenverteilung, welche durch hohe Homogenisierungsintensitäten bei kleinen Homogenisierungsvolumina erhalten wird.

#### 3.3 Einfluß des Tensides

Der Einsatz von Tensiden erleichtert die Dispergierung der Monomerphase in der kontinuierlichen Phase. Durch die Tensidadsorption auf der Tröpfchenoberfläche wird außerdem eine Kollisionsstabilität erreicht. Die verwendete Tensidmenge beeinflusst dabei maßgeblich die Teilchengröße und die Stabilität des Latex. Die Tensidcharakteristika, wie z.B. Ladung und chemische Struktur, bestimmen die Oberflächeneigenschaften der Emulsion bzw. die des resultierenden Latex.

##### 3.3.1. Tensidmenge

Die Abhängigkeiten, die sich aus der Tensidmenge ergeben, werden im Nachfolgenden am Modellsystem Styrol/SDS diskutiert. Mit der Miniemulsionspolymerisation werden Latices mit Flottenverhältnissen ( $S$ ) im Bereich von  $0,003 < S < 0,5$  hergestellt. Das Flottenverhältnis ist das Gewichtsverhältnis von SDS zu Monomer. Der Feststoffgehalt liegt bei 20 Gew.-% Monomer in Bezug auf Wasser.

Miniemulgierung bis zum stationären Zustand führt zu kritisch-stabilisierten Miniemulsionströpfchen, deren Größe direkt von der Tensidkonzentration abhängt. Durch Polymerisation erhält man Teilchen, deren Durchmesser durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden können.

Je nach Variation der Tensidkonzentration werden Latices mit reproduzierbaren Durchmessern von 30 nm bis 180 nm (Tabelle 3.2) erhalten.

Erwartungsgemäß werden die Teilchen mit zunehmender Tensidkonzentration kleiner. Der Latex mit einem Durchmesser von 32 nm ist analog zu einem Mikroemulsionslatex bereits transparent und liegt auch im entsprechenden Größenbereich. Allerdings wird bei der konventionellen Mikroemulsionspolymerisation die vierfache Menge einer SDS/Alkohol-Mischung ( $S = 1.87$ ,  $d = 30 \text{ nm}^{102}$ ) eingesetzt. Die bei der Miniemulsionspolymerisation beobachtete höhere Effizienz des Tensides ist auf Einsatz von Ultraschall und die Hydrophobzugabe zur Monomerphase zurückzuführen. Das Hydrophob bedingt eine zusätzliche Stabilität der Tröpfchen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.2: Eigenschaften der mit verschiedenen SDS-Mengen synthetisierten Latices. Die Mengen an Styrol, Hexadekan (hydrophobes Reagenz) und Wasser werden konstant gehalten.

S	$d_1$ / nm	$A_{\text{Tensid}}$ / nm <sup>2</sup>	$\gamma$ / mN·m <sup>-1</sup>
0,500	32	0,20	32,0
0,250	42	0,32	34,9
0,170	46	0,44	43,5
0,100	55	0,60	47,4
0,070	65	0,79	51,6
0,050	82	0,97	59,0
0,040	82	1,21	60,4
0,030	67	1,62	62,4
0,020	89	1,84	63,5
0,015	94	2,47	67,1
0,010	108	3,18	69,0
0,005	134	4,80	70,3
0,003	180	7,12	70,1

S = Flottenverhältnis,  $d_1$  = Latexdurchmesser,  $A_{\text{Tensid}}$  = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül,  $\gamma$  = Oberflächenspannung

Die Auftragung der Teilchendurchmesser gegen den inversen Bruch des Tensidgewichtes  $\frac{W_M + W_{\text{Tensid}}}{W_{\text{Tensid}}}$  (mit  $W_M$  und  $W_{\text{Tensid}}$ : Masse des Monomers bzw. des Tensides)<sup>103</sup> ergibt die in Abbildung 3.4 gezeigte Abhängigkeit.

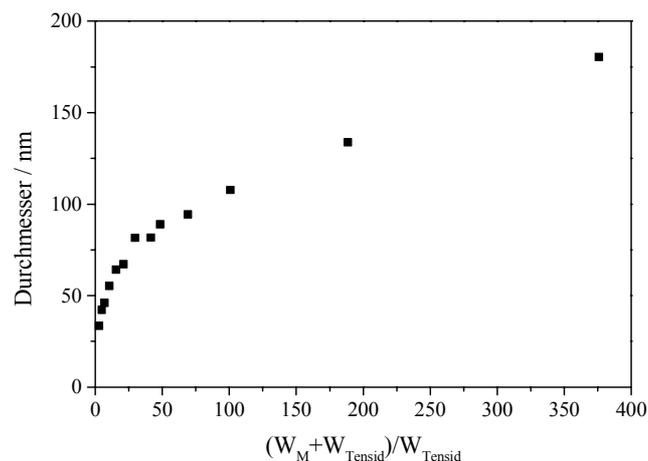


Abbildung 3.4: Systematische Abhängigkeit des Teilchendurchmessers von der Tensidmenge für SDS-Latices.

Die sich kontinuierlich ändernde Steigung der Abhängigkeit in Abbildung 3.4 zeigt, daß sich die Teilchengröße an die vorliegende Tensidkonzentration anpaßt.

Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der auf der Latexoberfläche adsorbierten Tensidmenge, der frei in der Dispersion vorliegenden Tensidkonzentration und der Tensidmoleküle an der Oberfläche Latex/Luft. Aus diesem Grund gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der gemessenen Oberflächenspannung der Latices  $\gamma$ . Diese Abhängigkeit zwischen  $\gamma$  und dem Latexdurchmesser ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Oberflächenspannung steigt mit zunehmendem Teilchendurchmesser. Teilchen mit einem Durchmesser von über 100 nm weisen eine Oberflächenspannung ähnlich der von destilliertem Wasser auf ( $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}^{104}$ ). Das bedeutet, daß die Mehrheit der Tenside auf den Latexteilchen adsorbiert ist und sich fast kein freies Tensid an der Latex/Luft-Oberfläche bzw. in der Lösung befindet. Die Gleichgewichtskonzentration von freiem Tensid bestimmt direkt die Oberflächenspannung. Die beiden mit den höchsten SDS-Konzentrationen synthetisierten Latices befinden sich wegen ihrer geringen Oberflächenspannungen ( $32$  bzw.  $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) an der Grenze des Miniemulsionsbereiches. Sie liegen nahe an der Oberflächenspannung des cmc-Wertes für SDS (ca.  $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , vgl. Kapitel 3.3.2), so daß bereits Mizellen in der Lösung vorliegen könnten. Dies wäre bei Mikroemulsionen der Fall. Eine Miniemulsion zeichnet sich jedoch dadurch aus, daß keine Mizellen vorliegen. Daher erfüllen die beiden Latices ( $S = 0,5$  bzw.  $0,025$ ) nicht mehr uneingeschränkt die Kriterien der Miniemulsion und gehen in den Bereich der osmotisch-stabilisierten Mikroemulsion über.

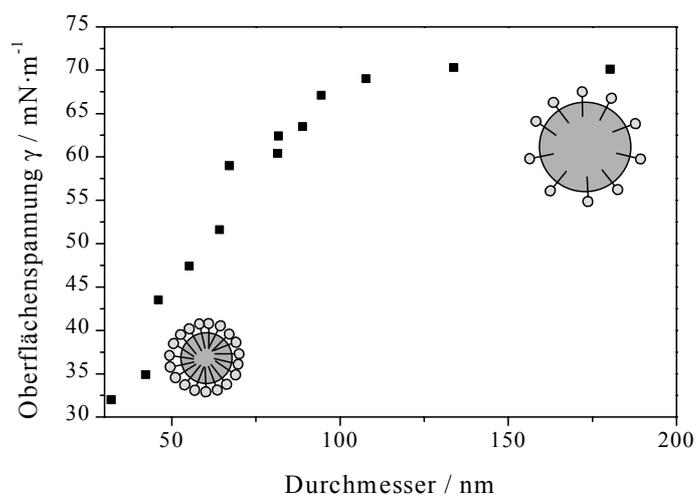


Abbildung 3.5: Korrelation zwischen den Durchmessern und den Oberflächenspannungen von Styrol-Latices, die mit unterschiedlichen Mengen an SDS erhalten werden. Die eingesetzte Tensidmenge bestimmt den resultierenden Teilchendurchmesser.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Fläche die durch ein einzelnes Tensidmolekül stabilisiert wird, wird als  $A_{\text{Tensid}}$  bezeichnet (vgl. Tabelle 3.2). Sie ergibt sich aus der Gesamtoberfläche des Latex, die aus der Teilchengröße und dem Feststoffgehalt berechnet wird, und der zur Synthese eingesetzten Tensidmenge. Für diese Berechnung muß die Annahme gemacht werden, daß die Teilchen absolut monodispers sind. Der auf diese Weise berechnete Wert muß noch korrigiert werden, da nur 80 % der gesamten SDS-Menge auf der Latexoberfläche vorliegen (vgl. Kapitel 3.3.2). Bei vollständiger Oberflächenbedeckung liegt ein für das Tensid charakteristischer Minimalwert vor.

Die  $A_{\text{Tensid}}$ -Daten sind in Abbildung 3.6 gegen die Teilchendurchmesser aufgetragen. Zwei Geraden, die sich bei einem Achsenabschnitt von ca.  $d = 80 \text{ nm}$  schneiden, beschreiben die  $A_{\text{Tensid}}$ -Abhängigkeit von der Teilchengröße. Es wird ein Bereich zwischen ca.  $0,2 \text{ nm}^2$  bis  $7 \text{ nm}^2$  abgedeckt, wobei der Miniemulsionsbereich erst oberhalb einer dichten Tensidmonolage beginnt. Der  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert für eine SDS-Monolage, d.h. volle Bedeckung der Teilchen liegt bei ca.  $0,48 \text{ nm}^2$ .<sup>44</sup> Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von  $0,5 \text{ nm}^2$  überein.<sup>105</sup>  $A_{\text{Tensid}}$ -Werte unterhalb des Sättigungswertes von  $0,48 \text{ nm}^2$  ( $0,2 \text{ nm}^2$ ) deuten auf die Anwesenheit von Tensidmizellen oder mehrschichtige Adsorption hin, welche in diesen Berechnungen nicht berücksichtigt sind. Die minimale Teilchengröße, die mit der Polymerisation von SDS/Styrol in Miniemulsion erreicht werden kann, liegt daher bei ca.  $46 \text{ nm}$ . Obwohl der  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert dieses Latex ( $A_{\text{Tensid}} = 0,44 \text{ nm}^2$ ) den Minimalwert für SDS unterschreitet, wird dieser Latex noch zum Miniemulsionsbereich gezählt. Denn die Oberflächenspannung liegt mit  $43,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  oberhalb der Oberflächenspannung des cmc-Punktes von SDS. Im Fall des größten Styrol-Latex ( $180 \text{ nm}$ ) stabilisiert ein SDS-Molekül eine Fläche von ca.  $7 \text{ nm}^2$ . Mit abnehmender Teilchengröße nimmt auch der Oberflächenbedarf eines Tensidmoleküls ab, d.h. ein Teilchen benötigt für die Stabilisierung eine zunehmend dichtere Tensidschicht (Tabelle 3.2). Unterhalb von  $S = 0,01$  werden die Dispersionen instabil. Die Koagulatbildung bei der Synthese wird durch eine sehr geringe Oberflächenbedeckung durch das Tensid begünstigt. Die Ursache des Knickes zwischen beiden Geraden bei  $d_1 = 80 \text{ nm}$  und  $A_{\text{Tensid}} = 1 \text{ nm}^2$  ist möglicherweise auf eine kritische Krümmung der Latexoberfläche zurückzuführen, ab der sich die Tenside anders orientieren.

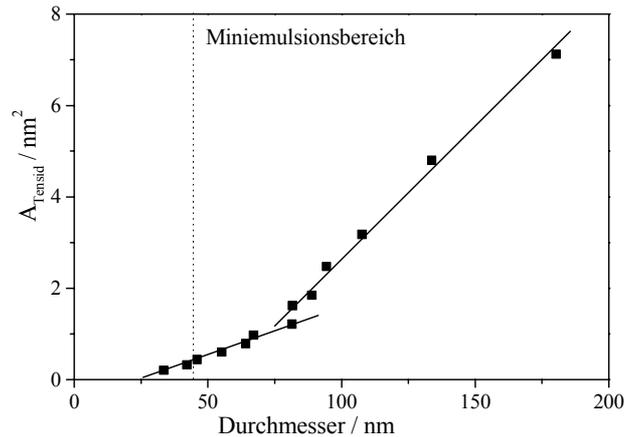


Abbildung 3.6: Oberflächenbedarf eines Tensidmoleküls als Funktion des Teilchendurchmessers. Die Daten aus Abbildung 3.4 werden in die Oberflächenbedeckungswerte eines Tensidmoleküls ( $A_{Tensid}$ ) umgewandelt. Die Ursache des Knickes bei  $d_l = 80 \text{ nm}$  und  $A_{Tensid} = 1 \text{ nm}^2$  ist möglicherweise auf eine kritische Krümmung der Latexoberfläche zurückzuführen, ab der sich die Tenside anders orientieren.

Die Auftragung der gemessenen Oberflächenspannungen gegen die berechneten Werte von  $A_{Tensid}$  (Abbildung 3.7) zeigt eine Korrelation zwischen den beiden Werten. Je niedriger die Oberflächenbedeckung der Teilchen ist, desto höher ist die Oberflächenspannung der Latexdispersion gegenüber Luft (analog Abbildung 3.5). Je kleiner die Teilchen sind, desto häufiger treten Kollisionen auf. Die Bedeckung der Teilchen mit Tensid ist dichter, um eine Stabilisierung der Miniemulsion zu gewährleisten.

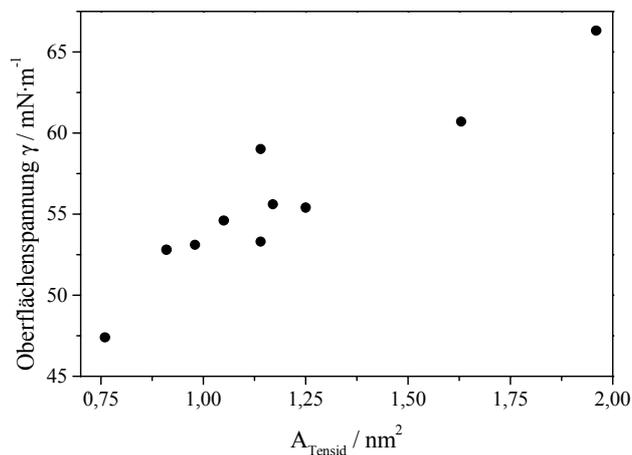


Abbildung 3.7: Nahezu lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung von dem Wert für  $A_{Tensid}$  für die SDS-Latices aus Abbildung 3.5.

Die eingesetzte Tensidmenge bestimmt direkt die Größe der Latexteilchen. Die „kritische Stabilisierung“ erklärt die unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen: Kleine Teilchen benötigen auf Grund ihrer hohen Packungsdichte und ihrem geringeren Teilchen-zu-Teilchenabstand eine dichte Tensidschicht, während große Partikel weniger Tensid benötigen,

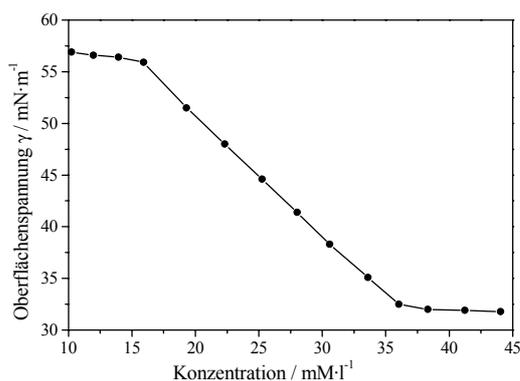
### 3. Ergebnisse und Diskussion

um stabil zu bleiben. Die Größe von Tröpfchen direkt nach der Emulgierung wird somit von der Tensidmenge und nicht vom osmotischen Reagenz bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.2).

#### 3.3.2. Oberflächenspannung als Maß der Bedeckung

Wie bereits aus den  $A_{\text{Tensid}}$ -Werten hervorgeht, ist die Oberfläche der Latexteilchen nicht vollständig mit Tensid bedeckt. Der Grad der Bedeckung soll nun aus den experimentellen Meßdaten der Oberflächenspannung ermittelt werden. Die Oberflächenbedeckung des Latex mit SDS-Molekülen hängt von der Teilchengröße ab. Sie kann mit der Tensidtitration und der simultanen Messung der Oberflächenspannung bestimmt werden. Es wird eine Relation zwischen der makroskopischen Oberflächenspannung und der mikroskopischen Oberflächenbedeckung etabliert, welche für alle Polystyrol/SDS/Wasser-Dispersionen gelten soll. Anhand der aufgestellten Beziehungen ist es möglich, die Latexeigenschaften in Bezug auf Teilchengröße, Grenzflächenspannung und Oberflächenbedeckung vorherzusagen.

In Anlehnung an die Technik von Maron<sup>76,77,78</sup> zur Bestimmung von Latexgrößen (vgl. Kapitel 2.3.2) wird eine bekannte Latexoberfläche mit Tensidmolekülen abgedeckt. Die Titration eines auspolymerisierten Latex mit einer konzentrierten Lösung des entsprechenden Tensides erfolgt unter gleichzeitiger Messung der Oberflächenspannung. Auf diese Weise wird die Tensidmenge ermittelt, die zur vollen Oberflächenbedeckung, d.h. bis zur Bildung von Mizellen, zugegeben werden muß. Abbildung 3.8 zeigt die Titration eines SDS-Latex ( $d_1 = 138 \text{ nm}$ ).



#### Berechnung der Oberflächenbedeckung

36,5 mol·l<sup>-1</sup> (cmc des Latex)

- 8,2 mol·l<sup>-1</sup> (cmc des Tensides)

-----  
28,3 mol·l<sup>-1</sup> (SDS auf der Teilchenoberfläche)

⇒ 29 % Bedeckung des Latex

Abbildung 3.8: Oberflächentitration eines SDS-Latex mit einer konzentrierten SDS-Lösung um die Oberflächenbedeckung des ursprünglichen Latex zu bestimmen. Die Methode gleicht der cmc-Bestimmung von Tensiden.

Nach der Synthese hat der in Abbildung 3.8 dargestellte Latex eine Oberflächenspannung von  $56,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und enthält  $3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $10,4 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Tensid. Bis zu einer

Gesamtensidmenge von  $17 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$  bleibt die Oberflächenspannung nahezu konstant und fällt danach linear ab. Sobald die Oberflächen bedeckt sind, setzt Mizellbildung ein. Die Messung führt zu einem „cmc-analogen“ Knick bei einer Tensidkonzentration von  $36,5 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$ . Die Subtraktion des cmc-Wertes der reinen Tensidlösung ( $8,2 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$  für SDS), welche ein Maß für die Menge an freiem Tensid in der Dispersion ist, ergibt einen Wert von  $28,3 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$ . Diese Differenz ergibt die Tensidmenge, die bei voller Oberflächenbedeckung auf der Latexoberfläche adsorbiert ist. Bei einer vollständigen Bedeckung der Latexteilchen hat  $A_{\text{Tensid}}$  demzufolge einen Wert von  $0,48 \text{ nm}^2$ . Es resultiert eine ursprüngliche Oberflächenbedeckung des Latex von ca. 29 %.

Für das Tensid besteht immer ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den Molekülen, die auf der Teilchenoberfläche und auf der Latex/Luft-Oberfläche adsorbiert sind, und denen, die in der Lösung vorliegen. Mit dem  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert bei voller Bedeckung läßt sich für einen zu 29 % bedeckten Latex ein  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert von  $1,66 \text{ nm}^2$  bestimmen. Das Verhältnis dieses Wertes zu dem  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert, der aus der Teilchengröße und der eingesetzten Tensidmenge berechnet wird, zeigt, daß ca. 80 % der Tensidmenge auf dem Latex adsorbiert sind und die verbleibenden 20 % in der Lösung oder an der Grenzfläche zur Luft vorliegen. Daraus ergibt sich der Korrekturfaktor, der schon in Kapitel 3.3.1 benutzt wurde.

Die Oberflächenspannung am cmc-Punkt in Abbildung 3.8 liegt bei ca.  $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Der Minimalwert von  $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  taucht reproduzierbar in allen vermessenen Polystyrol-Latices wieder auf.

Eine Oberflächentitration einer Emulsion und dem entsprechenden Latex wird durchgeführt, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden Zustände zu diskutieren (Abbildung 3.9). Das Adsorptionsverhalten des Tensides auf der Polymeroberfläche des Latex ist anders als auf der Emulsionsoberfläche. Durch die vorhandenen Doppelbindungen ist die Moneroberfläche hydrophiler als die Polymeroberfläche. Die kontinuierliche Phase der Emulsion ist nicht nur mit Tensid, sondern auch mit Monomer gesättigt, so daß sich das Löslichkeitsgleichgewicht des Tensides verschiebt. Eine genaue Übereinstimmung der beiden Titrationskurven kann daher nicht erwartet werden. Die Emulsion wird mehrfach titriert, um Effekte auszuschließen, die aus einer möglichen Abscheidung der Monomerphase an der Oberfläche resultieren. Kleine, durch Brechen der Emulsion entstehende Öltröpfchen auf der Oberfläche beeinträchtigen die Stabilität der sich während der Messung ausbildenden Flüssigkeitslamellen und könnten so zu scheinbar niedrigeren Oberflächenspannungen führen. Die Reproduzierbarkeit der Kurven ist jedoch gegeben.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

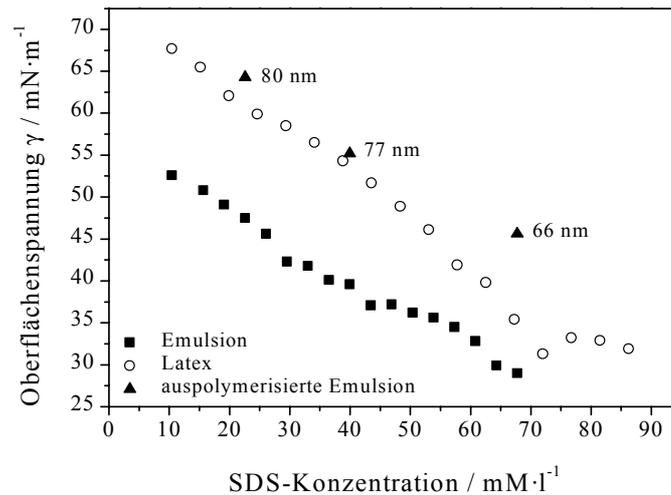


Abbildung 3.9 Vergleich der Oberflächentitration einer Emulsion mit dem entsprechenden Latex. Auf Grund der unterschiedlichen Adsorption des Tensides auf den verschiedenen Oberflächen sind die Kurven nicht deckungsgleich. Die Dreiecke stellen die Werte von auspolymerisierten Stichproben der Emulsion dar.

Die Titrationskurve des Latex zeigt den bekannten Verlauf der kontinuierlichen Abnahme der Oberflächenspannung und den Übergang zu konstanten Werten, sobald sich Mizellen bilden ( $\text{cmc} \approx 32 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$ , vgl. Kapitel 3.3.2). Im Fall der Emulsion sind diese Merkmale nicht eindeutig zu erkennen, da sie von der Größenverteilung der Tröpfchen und der Styrol-Löslichkeit in der Wasserphase beeinflusst werden. Es ist kein Plateau zu erkennen, sondern der Wert der Oberflächenspannung fällt bei ca.  $32 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$  (SDS-Konzentration  $\sim 62,6 \text{ mM}\cdot\text{l}^{-1}$ ) stärker ab als zuvor. Die Unterschreitung der Oberflächenspannung für den cmc-Wert von SDS ist auf das einsetzende Brechen der Emulsion und auf dadurch bedingte mikroskopische Styrol-Tröpfchen an der Emulsionsoberfläche zurückzuführen. Diese beeinflussen die Oberflächenspannungsmessung.

Aus Abbildung 3.9 geht hervor, daß die Oberflächenspannungswerte der Emulsion unter denen des Latex liegen. Beim Latex befinden sich weniger Tensidmoleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche als bei der Emulsion, da die Monomertropfenoberfläche durch die Doppelbindungen des Monomers hydrophiler ist als die Oberfläche der entsprechenden Polystyrol-Teilchen. Neben der veränderten Adsorption des Tensides könnte auch eine Teilchengrößendifferenz zwischen Latex und Emulsion eine mögliche Ursache für die Abweichung sein. Die Größenabnahme kann weitgehend mit den Neutronen-Kleinwinkel-Messungen (Kapitel 3.2) ausgeschlossen werden.

Obwohl die Oberflächeneigenschaften von Emulsion und Latex unterschiedlich sind, wird den SDS-Molekülen bei Größengleichheit der Tröpfchen und Latexteilchen die gleiche Oberfläche angeboten. Wenn also die Bedeckung der Emulsion bei einer bestimmten

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tensidzugabe der Bedeckung der Latexteilchen entspricht, so sollte eine Probe der Emulsion nach der Polymerisation die gleichen Eigenschaften wie der resultierende Latex haben. Die ersten beiden Stichproben der titrierten Emulsion, die auspolymerisiert werden, unterstützen diese Aussage (Dreiecke in Abbildung 3.9). Die Bedeckung der Emulsion entspricht der Bedeckung des Latex. Die Teilchengrößen der ersten beiden Stichprobe (80 nm & 77 nm) stimmen weitgehend mit der Teilchengröße des Latex (84 nm) überein. Der letzte Wert (66 nm) weicht erheblich ab. Dies ist eine Folge der Teilchengrößenabnahme, die erwartet wird, sobald die Tensidzugabe zu groß wird.

In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Charakteristika der beiden Titrationskurven zusammengestellt.

Tabelle 3.3: Charakteristika der Emulsion bzw. des Latex.

Probe	$d_I$ / nm	cmc / mM·l <sup>-1</sup>	Oberflächenbedeckung / %	$A_{\text{Tensid}}$ / nm <sup>2</sup>	$A_{\text{dicht}}$ / nm <sup>2</sup>
Emulsion	88 (theoretisch)	62,6	16,6	3,75	0,57
Latex	84	71,8	14,5	3,40	0,45

$d_I$  = Latexdurchmesser,  $A_{\text{dicht}}$  = Flächenbedarf eines Tensides bei voller Bedeckung

Der Latex hat einen Teilchendurchmesser von 84 nm. Unter der Annahme eines idealen 1:1 Abbildungsprozesses von Emulsion zu Latex und unter Berücksichtigung des Dichteunterschiedes zwischen Monomer und Polymer ergibt sich ein theoretischer Tröpfchendurchmesser von 88 nm für die Emulsion. Der Oberflächenbedarf eines Tensidmoleküls bei voller Bedeckung ergibt im Fall des Latex einen Wert von 0,45 nm<sup>2</sup>. Im Rahmen der Genauigkeit stimmt dieser mit dem aus Abbildung 3.8 bestimmten Wert überein. Auf Grund der erhöhten Oberflächenhydrophilie der Emulsion wird hier ein höherer Wert von 0,57 nm<sup>2</sup> für  $A_{\text{dicht}}$  gefunden. Aus den cmc-Werten der Titrationsen läßt sich die Oberflächenbedeckung ableiten. Da der  $A_{\text{dicht}}$ -Wert und die Oberflächenbedeckung korrelieren, muß bei gleicher Tensidmenge für Latex und Emulsion, die Oberflächenbedeckung der Emulsion anfangs höher sein. Dies spiegelt sich auch in den aus den Größen und der Tensidmenge bestimmten  $A_{\text{Tensid}}$ -Werten wider.

Die Korrelation zwischen der einfach zugänglichen Oberflächenspannung und der Latexbedeckung ermöglicht eine schnelle Bestimmung des Bedeckungsgrades. Die Bedeckung eines Latex ergibt sich aus dem  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert bei voller Bedeckung ( $A_{\text{dicht}}$ ) und dem  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert, der aus der Tensidmenge und der Teilchengröße berechnet wird. Wenn man

### 3. Ergebnisse und Diskussion

annimmt, daß sich eine vollständig bedeckte Teilchen/Wasser-Grenzfläche ( $A_{\text{Tensid}} = A_{\text{dicht}}$ ) im Gleichgewicht mit einer vollständig bedeckten Latex/Luft-Oberfläche (der Sättigungswert von  $\gamma_{\text{dicht}}$  für SDS liegt bei  $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) befindet, und weiterhin eine unbedeckte Latexoberfläche einer reinen Wasseroberfläche  $\gamma_{\text{Wasser}}$  ( $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei  $25^\circ \text{C}^{104}$ ) entspricht, so kann man die experimentellen Wertepaare  $\gamma_{\text{gemessen}}$  und  $A_{\text{Tensid}}$  gegeneinander auftragen:

$$\frac{(\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{gemessen}})}{(\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{dicht}})} = \frac{A_{\text{dicht}}}{A_{\text{Tensid}}} \quad 3.1$$

$\gamma_{\text{gemessen}}$  ist die Oberflächenspannung des Latex, und  $A_{\text{Tensid}}$  ist über die Teilchengröße und die eingesetzte Tensidmenge zugänglich. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ .

In dieser Auftragung entspricht der Ursprung des Koordinatensystems (0,0) einer unbedeckte Teilchenoberfläche, wohingegen der Punkt (1,1) den vollständig bedeckten Latex beschreibt. Die experimentellen Werte sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Hierbei wird  $A_{\text{dicht}} = 0,48 \text{ nm}^2$  angenommen.

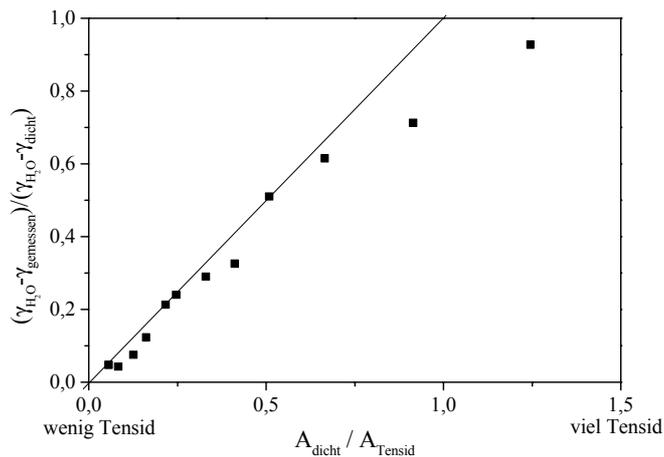


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der mikroskopischen Bedeckung mit der makroskopisch zugänglichen Oberflächenspannung für gemessene Werte. Die Gerade entspricht dem theoretischen Verlauf nach Gleichung 3.1.

Die experimentellen Daten liegen bis auf die letzten beiden Werte auf einer Geraden, die beide Grenzfälle verbindet. Nur die beiden letzten Werte folgen nicht der linearen Abhängigkeit. Sie befinden sich im Bereich der höchsten Tensidkonzentration. Die Abweichung kann auf Mizellbildung oder Doppeladsorption an den Latexteilchen zurückgeführt werden. Durch die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem erwarteten Verhalten nach Gleichung 3.1 kann ein direkter Zusammenhang zwischen der makroskopisch zugänglichen Oberflächenspannung und der mikroskopischen Bedeckung der Latexteilchen angenommen werden. Diese Regel sollte für alle Dispersionen gültig sein und

bildet damit die Grundlage für eine Berechnung der Oberflächenbedeckung mit Tensid aus den gemessenen Oberflächenspannungen nach Gleichung 3.1.

Die Bedeckung des Latex bestimmt nicht nur den Wert der Oberflächenspannung an der Latex/Luft-Oberfläche, sondern auch die Grenzflächenspannung  $\gamma_{LL}$  zwischen dem Tröpfchen und der kontinuierlichen Phase.

Setzt man in Analogie zur Gleichung 3.1 für die Teilchenoberfläche, die Gleichung

$$\frac{\gamma_{LL} - \gamma_{LL,nackt}}{\gamma_{LL,dicht} - \gamma_{LL,nackt}} = \frac{A_{dicht}}{A_{Tensid}}$$

an, dann folgt

$$\gamma_{LL} = \frac{A_{dicht}}{A_{Tensid}} \gamma_{LL,dicht} + \left(1 - \frac{A_{dicht}}{A_{Tensid}}\right) \gamma_{LL,nackt} \quad 3.2$$

$\gamma_{LL,nackt}$  bzw.  $\gamma_{LL,dicht}$  sind die Grenzflächenspannungen an der Wasser/Styrol-Grenzfläche ohne bzw. mit vollständiger SDS-Bedeckung. Sie betragen  $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bzw.  $2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .  $A_{dicht}$  bezeichnet die Fläche, die von einem Tensidmolekül bei voller Bedeckung stabilisiert wird.

Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung und der Grenzflächenspannung  $\gamma_{LL}$  zwischen den beiden Phasen ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

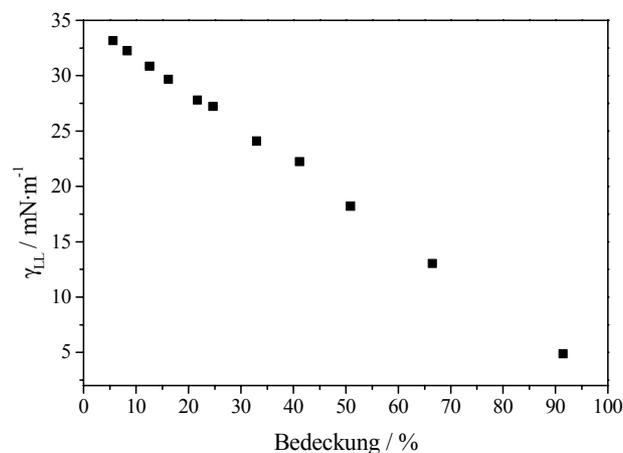


Abbildung 3.11: Linearer Zusammenhang zwischen der Bedeckung der Oberfläche mit den gemessenen Werten berechneten Grenzflächenspannung  $\gamma_{LL}$ .

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Bedeckung und der Grenzflächenspannung. Mit dieser und den vorher beschriebenen Beziehungen können die Charakteristika der Latices gezielt eingestellt werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

#### 3.3.3. Variation der Tensidart – Modifizierung der Oberflächen

Miniemulsionen lassen sich auch mit kationischen und nicht-ionischen Tensiden formulieren. Dies führt zu stabilen kationischen bzw. nicht-ionischen Latexteilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung. Ionische Tenside ergeben bereits bei geringen Konzentrationen kleine Teilchengrößen. Andererseits ist der Größenbereich, der durch nicht-ionische Tenside zugänglich ist, wesentlich weiter. Dies wird nachfolgend detailliert ausgeführt.

Neben dem anionischen Tensid SDS können auch kationische Tenside wie CTAB und CTMA<sub>2</sub>-Tartrat und nicht-ionischen Tenside wie Lutensol AT50 – für die Formulierung von Miniemulsionen - eingesetzt werden. Lutensol AT50 besitzt einen hydrophilen Teil aus 50 Ethylenoxid-Einheiten und einen hydrophoben Teil, der aus einer C<sub>16</sub>- bzw. C<sub>18</sub>-Kette besteht. Ein interessanter neuer Ansatz ist außerdem die Verwendung von Blockcopolymeren (z.B. SE3030), die zur Herstellung von stabilen Miniemulsionen genutzt werden können. Der hydrophile Block des Blockcopolymeren SE3030 besteht aus Polyethylenoxid und der hydrophobe Teil ist ein Polystyrolblock. Beide Blöcke haben jeweils ein Molekulargewicht von etwa 3.000 g·mol<sup>-1</sup>. Kationisch geladene Latices können z.B. für die Beschichtung von negativen Oberflächen verwendet werden. Polymere Stabilisatoren haben den Vorteil, daß bei der Filmbildung kein Ausbluten von niedermolekularem Tensid auftritt, was zu einer Herabsetzung der Filmqualität führt. Im Gegensatz zum einkettigen CTAB ist CTMA<sub>2</sub>-Tartrat ein kationisches, zweikettiges „Cocogem“-Tensid (Gegeniongekoppeltes Gemini-Tensid, vgl. Kapitel 2.1.1).

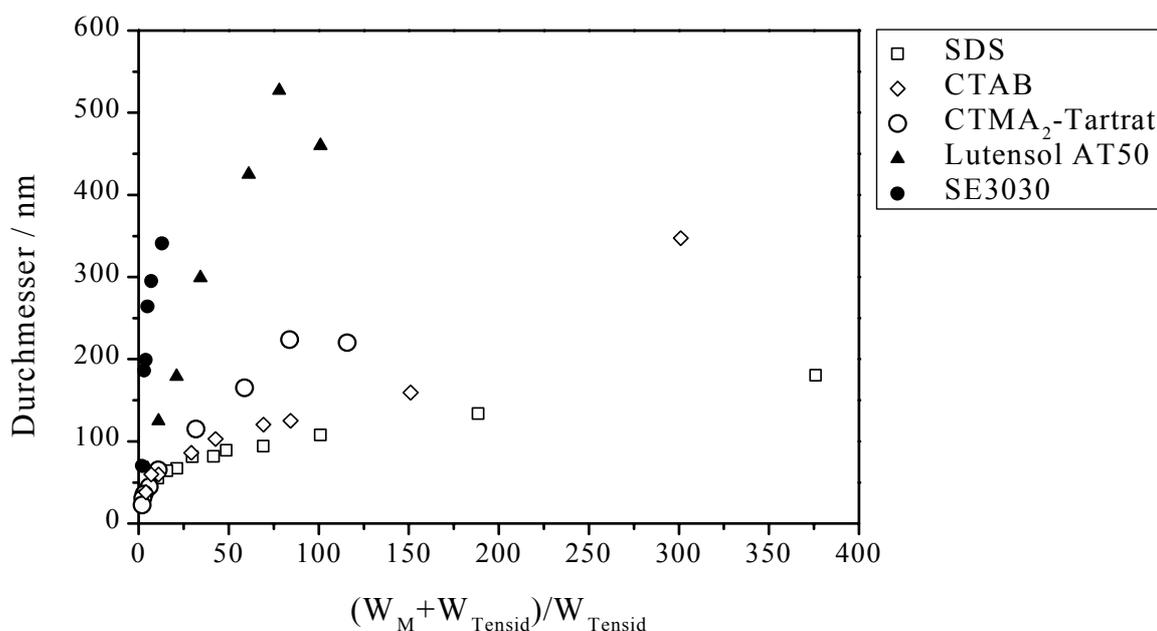
Wie beim SDS-System werden die mit den kationischen Tensiden hergestellten Latices elektrostatisch stabilisiert, wohingegen das nicht-ionische Tensid (Lutensol AT50) sowie das Blockcopolymer SE3030 den Latex sterisch stabilisieren.

Der Einfluß der unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen der verschiedenen Tenside ist in *Abbildung 3.12* zu erkennen. Hier ist der Durchmesser der Latices gegen den inversen

Tensidanteil  $\frac{W_{\text{Monomer}} + W_{\text{Tensid}}}{W_{\text{Tensid}}}$  aufgetragen.

Insgesamt wird ein Teilchengrößenbereich zwischen 30 nm und 550 nm abgedeckt. Die Teilchengröße, die mit einer gegebenen Tensidkonzentration erreicht wird, nimmt in der Reihenfolge SE3030 > Lutensol AT50 > CTMA<sub>2</sub>-Tartrat > CTAB > SDS ab. Bei hohen Tensidkonzentrationen stimmen die Teilchengrößen der CTAB-Latices mit denen der SDS-Latices überein. Bei sehr niedrigen Konzentrationen sind die CTAB-Latices größer, die „Cocogem“-Tenside bewirken erst bei hoher Tensidbedeckung, d.h. hoher Konzentration,

eine effektive Stabilisierung der Miniemulsionströpfchen. Dagegen sind bei Mikroemulsionen die Gemini-Tenside wesentlich effektiver als das einkettige CTAB.<sup>106,107</sup> Die mit dem nicht-ionischen, oligomeren Tensid Lutensol AT50 hergestellten Latices wurden von *Franca Tiarks* synthetisiert. Sie sind hier zum Vergleich dargestellt. Die sterische Stabilisierung schützt die Tröpfchen nicht so effektiv gegen Kollisionen, so daß insgesamt größere Teilchen gebildet werden.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.4: Charakteristika der mit CTAB bzw. CTMA<sub>2</sub>-Tartrat und V50 synthetisierten Latices.

Tensid	S	d <sub>I</sub> / nm	γ / mN m <sup>-1</sup>
CTAB (CTMA Br)	0,004	347	58,3
	0,007	159	60,9
	0,012	125	61,9
	0,024	103	61,6
	0,036	86	60,6
	0,100	60	49,0
	0,167	60	43,4
	0,334	38	35,5

S = Flottenverhältnis, d<sub>I</sub> = Latexdurchmesser, γ = Oberflächenspannung

Zum Start aus der Wasserphase wird für CTAB und CTMA<sub>2</sub>-Tartrat der kationische Initiator 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50) eingesetzt. Der Initiator 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) ist hauptsächlich öllöslich. Die Tabelle 3.5 enthält Informationen über das Flottenverhältnis S, die Teilchengröße d<sub>I</sub>, die Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül A<sub>Tensid</sub>, und die Oberflächenspannung der Latices γ.

Tabelle 3.5: Charakteristika der kationischen Latices in Bezug auf die Oberflächenbedeckung und den Einfluß von verschiedenen Initiatoren.

Tenside	[Tensid] / mM *	S	Initiator	d <sub>I</sub> / nm	A <sub>Tensid</sub> / nm <sup>2</sup>	γ / mN·m <sup>-1</sup>
CTAB (CTMA Br)	10	0,015	V50	120	1,96	60,3
	10	0,015	AIBN	116	2,02	63,4
	20	0,03	V50	86	1,14	59,0
	20	0,03	AIBN	89	1,12	58,7
CTMA <sub>2</sub> -Tartrat	10	0,015	V50	165	1,25	55,4
	10	0,015	AIBN	120	1,63	60,7
	20	0,03	V50	90	1,17	55,6
	20	0,03	AIBN	99	1,05	54,6

\*die Mengenangabe wird hier auf die Anzahl der Tensidschwänze bezogen

S = Flottenverhältnis, d<sub>I</sub> = Teilchendurchmesser, A<sub>Tensid</sub> = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül, γ = Oberflächenspannung

Für die CTAB-Latices findet man bei gleichen Polymerisationsbedingungen keinen Unterschied bei der Verwendung eines wasserlöslichen Initiators (V50) oder eines öllöslichen Initiators (AIBN).

Die Teilchengröße des mit V50 gestarteten CTMA<sub>2</sub>-Tartrat-Latex ist mit 165 nm größer als die Teilchengröße des analogen AIBN-Latex (120 nm). Dies ist vermutlich keine Folge der Polymerisation, sondern hängt mit den unterschiedlichen Teilchengrößen der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Miniemulsionströpfchen vor der Polymerisation zusammen. Durch Messung der Oberflächenspannung kann nachgewiesen werden, daß V50 oberflächenaktiv ist. Daher könnte es zur Stabilisierung der Partikel beitragen. Durch seinen ionischen Charakter kann V50 möglicherweise das Tartrat-Gegenion des Tensides austauschen. So wird die Struktur und die Wirkung des „Cocogem“-Tensides verändert. Die Oberflächenladung dieser Latices („Cocogem“ / V50) beträgt  $25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die korrespondierenden, mit AIBN-initiierten Systeme weisen eine geringere Oberflächenladung von  $9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf. Da V50 die Oberflächenladung beeinflusst, ist eine Diskussion der Daten erschwert. Die Oberflächenladung zeigt, daß die „Cocogem“-Tenside nur wenig dissoziiert vorliegen und eher wie kondensierte Zwitterionen wirken.

Die Oberfläche pro Tensidmolekül wird aus der Stöchiometrie, der Teilchengröße und der Annahme berechnet, daß sich die Mehrheit der Tensidmoleküle an der Tröpfchenoberfläche befinden. Sie beträgt für das kationische System (10 mM CTAB / V50)  $1,96 \text{ nm}^2$ . Für einen mit 20 mM CTAB hergestellten Latex mit einer kleineren Teilchengröße (86 nm) ergibt sich ein  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert von  $1,14 \text{ nm}^2$ . Die Werte liegen oberhalb derer einer dichten CTAB Tensidschicht ( $A_{\text{dicht}} = 0,62 \text{ nm}^2$ ), d.h. es liegt keine vollständige Bedeckung vor.

Die Titration einiger ausgewählter Latices zur Bestimmung der Oberflächenbedeckung ergibt die Daten in Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Ergebnisse der Titration verschiedener Latices und die daraus berechnete Oberflächenbedeckung.

Tensid	$d_1 / \text{nm}$	Synthesemenge / $\text{mM}\cdot\text{l}^{-1}$	cmc / $\text{mM}\cdot\text{l}^{-1}$	[Tensid] an der Oberfläche / $\text{Mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Oberflächenbedeckung / %	$A_{\text{dicht}} / \text{nm}^2$
CTAB	116	10,0	33,8	32,8	30	0,62
CTMA <sub>2</sub> -Tartrat, V50	122	22,5	24,2	23,2	93	0,81
CTMA <sub>2</sub> -Tartrat, AIBN	114	24,6	27,2	26,2	90	0,86

$d_1$  = Latexdurchmesser,  $A_{\text{dicht}}$  = Flächenbedarf eines Tensides bei voller Bedeckung

Die Oberfläche der mit CTAB synthetisierten Latices ist zu 30 % bedeckt, während die mit CTMA<sub>2</sub>-Tartrat hergestellten Latices zu 93 bzw. 90 % bedeckt sind. Die Oberflächenbedeckung der „Cocogem“-Latices ist hoch und liegt nur knapp unterhalb einer vollständigen Bedeckung. Diese Beobachtung, zusammen mit den oben vorgestellten Messungen der Oberflächenladung, deuten auf eine Vernetzung dieser supramolekularen Tenside über die zweipoligen Gegenionen hin. Das Gegenion vermag durch seine zwei

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Verbindungsstellen die Tensidschwänze wie eine Kette aneinanderzukoppeln, so daß sich auf der Latexoberfläche dichte „Schollen“ bilden. Damit wäre eine unvollständige Bedeckung energetisch ungünstig.

Zur Herstellung einer Mikroemulsion ist eine geringe Grenzflächenspannung entscheidend. Bei der Miniemulsion wird zur Bildung kleiner Tropfen und für eine effektive Tensidnutzung eine gute Spreitung des Tensides benötigt. Die erhöhte Löslichkeit der „Cocogems“ im Monomer im Vergleich zum CTAB ist von untergeordneter Bedeutung, denn sowohl die Tensidionen als auch ihre Gegenionen werden sich nahe der Öl/Wasser-Grenzfläche aufhalten

Die Daten der mit Lutensol AT50 und AIBN synthetisierten Latices sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt.<sup>108</sup>

Tabelle 3.7: Charakteristika der mit Lutensol AT50 und AIBN synthetisierten Latices.

Tenside	[Tensid] / mM	S	d <sub>I</sub> /nm	A <sub>Tensid</sub> / nm <sup>2</sup>	γ / mN·m <sup>-1</sup>
Lutensol (AT50) (C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub> EO <sub>50</sub> )	3	0,03	299	2,57	56,0
	5	0,05	179	2,58	54,7

S = Flottenverhältnis, d<sub>I</sub> = Teilchendurchmesser, A<sub>Tensid</sub> = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül, γ = Oberflächenspannung

Die Teilchengrößen liegen bei niedrigen Flottenverhältnissen (0,03 bis 0,05) in einem Größenbereich zwischen ca. 300 nm und 180 nm. Die Oberflächenspannung am cmc-Punkt von Lutensol AT50 liegt bei 45 mN·m<sup>-1</sup>. Die Fläche pro Tensidmolekül der Lutensol AT50-Latices aus Tabelle 3.7 beträgt etwa 2,6 nm<sup>2</sup>. Dieser Wert ist verhältnismäßig hoch, da nicht-ionische Tenside die Teilchen sterisch mit einer langen Oligomerkette stabilisieren. Für die nicht-ionischen Miniemulsionen ist die Effektivität des Lutensol AT50 sehr gut. Für die Mikroemulsionspolymerisation wird eine viel höhere Konzentration benötigt.<sup>103</sup>

#### 3.4 Stabilität der Miniemulsion

Obwohl sich die Größe der Miniemulsionströpfchen während der Polymerisation kaum ändert, stellt sich die Frage nach der Langzeitstabilität der Tröpfchen.

Zwei unterschiedliche Prozesse können eine Instabilität der Emulsion verursachen: Monomerdiffusion von kleinen zu großen Tröpfchen (*Ostwald*-Reifung) oder die Kollision von Tröpfchen mit anschließender Koaleszenz. Im Folgenden wird gezeigt, daß in Miniemulsionen die *Ostwald*-Reifung zurückgedrängt ist und die Tröpfchen hauptsächlich auf Grund von Koaleszenz wachsen.

#### 3.4.1. Koaleszenz

Einen möglichen Zugang zur Unterscheidung zwischen einem osmotisch-kontrollierten stabilen Zustand, welcher durch *Ostwald*-Reifung dominiert wird oder einem durch Kollisionsraten und kolloidale Stabilität geprägten Zustand, bietet die Mengenvariation der dispergierten Phase. Der Feststoffgehalt sollte auf den Prozeß der *Ostwald*-Reifung keinen Einfluß haben, da der Diffusionsmechanismus allein von der Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen Phase bestimmt wird. Diese bleibt jedoch unverändert, so daß eine Teilchengrößenabhängigkeit nicht erwartet wird. Ganz im Gegensatz dazu reagiert der Kollisionsmechanismus empfindlich auf die Anzahl der Tröpfchen pro Volumeneinheit. Mit zunehmendem Feststoffgehalt, d.h. mit der Tröpfchenzahldichte, steigt auch die Kollisionsrate.

Die Präparation von Miniemulsionen mit Feststoffgehalten von 5, 10, 15, 20, und 25 Gew.-% ergibt Teilchengrößen der polymerisierten Partikel von 67, 70, 78, 83 bzw. 88 nm (Abbildung 3.13).

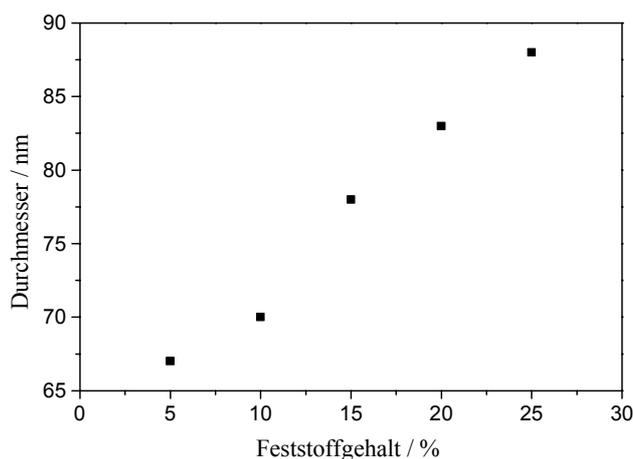


Abbildung 3.13: Minimale durch Homogenisierung bis zum stationären Zustand erreichbare Teilchengröße von Miniemulsionen mit verschiedenen Feststoffgehalten (Gewichtsprozent).

Wie aus Abbildung 3.13 hervorgeht, nimmt bei Verringerung der dispergierten Phase die Teilchengröße ab. Die Tröpfchengröße des stationären Zustandes ist bei gegebener Konzentration und Temperatur bestimmt durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Spaltung der Tröpfchen durch Ultraschall und Fusion durch Koaleszenz. Während der Tröpfchenformation spielt die *Ostwald*-Reifung, d.h. der Monomeraustausch durch die kontinuierliche Phase, eine untergeordnete Rolle.

Die Stabilität einer Miniemulsion hängt direkt vom osmotischen Reagenz und dem Dispergierprozeß ab. Dabei sollten die Emulsionen bis zum kritisch-stabilen Zustand der minimalen Tröpfchengröße und ihrer maximalen Einheitlichkeit dispergiert sein. Eine

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Miniemulsion mit kleinen Teilchen zeigt eine stärkere Tendenz zur Koaleszenz als eine Miniemulsion mit größeren Teilchen.

Um dies zu überprüfen, werden Miniemulsionen nach verschiedenen Lagerungszeiten auspolymerisiert. Zum einen wird der Homogenisierungsgrad variiert und zum anderen wird untersucht, wie eine nachträgliche Zugabe von Tensid die Stabilität beeinflusst. Die resultierenden Latexdurchmesser sind in Abbildung 3.14 eingezeichnet.

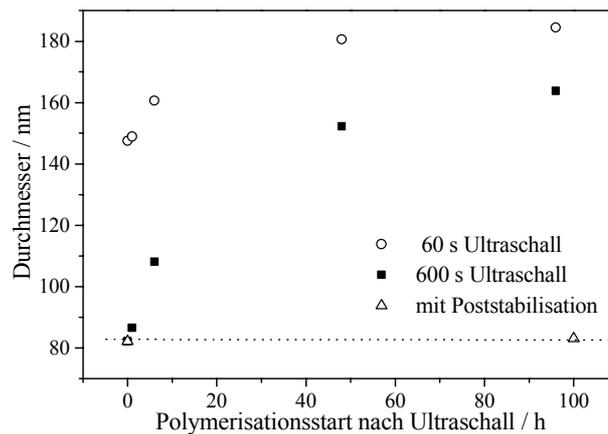


Abbildung 3.14: Verzögerung des Polymerisationsstarts nach Homogenisieren der Emulsion. Dabei wird der Einfluß des Homogenisierungsgrades und die nachträgliche Zugabe von Tensid beobachtet. Es zeigt sich, daß die höher disperse Emulsion anfälliger für Alterungsprozesse ist als die Emulsion mit größeren Teilchen. Durch eine Poststabilisation kann der Alterungsprozeß unterbunden werden.

Nach etwa 100 Stunden wird ein stabiler Zustand erhalten, in dem sich die Teilchengröße nicht weiter verändert. Der osmotische Druck und der *Laplace*-Druck haben sich einander angeglichen, und ein stabiler Zustand wird erreicht. Die Polydispersität dieser gereiften Miniemulsionen ist erwartungsgemäß sehr niedrig (5 % *Gauß*'sche Breite). Größere Teilchen erreichen den stabilen Zustand früher, da die Größenänderung geringer ist. Aus dem Vergleich der Dauer dieses Reifungsprozesses mit der gesamten Polymerisationsdauer, die für eine Miniemulsion bei 1 bis 2 h liegt, wird deutlich, daß die Polymerisation im idealen Fall einen 1:1 Abbildungsprozeß zuläßt.

Eine zusätzliche Tensidzugabe unterdrückt die Reifung einer Miniemulsion, wenn eine optimale Oberflächenspannung eingestellt wird. Dies ist ebenfalls in Abbildung 3.14 dargestellt. Diese zweite Zugabe ruft, wenn sie gering genug ist, keine Zunahme der Teilchenzahl hervor, sondern führt zu einer Angleichung des *Laplace*-Druckes an den osmotischen Druck ( $\Pi_{\text{osm}} = p_{\text{Laplace}}$ , vgl. Kapitel 3.5). Die Oberfläche sollte jedoch nicht vollständig bedeckt sein, um die Formation von neuen (und daher kleineren) Tröpfchen durch Mizellen zu verhindern. Diese Möglichkeit der optimalen Stabilisierung einer Miniemulsion

ist für den Transfer solcher Prozesse in die Produktion und für technische Anwendungen wichtig.

#### 3.4.2. Osmotischer Druck

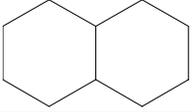
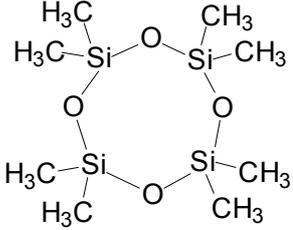
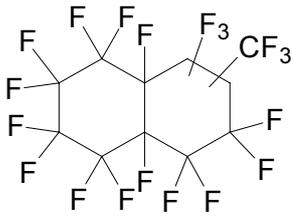
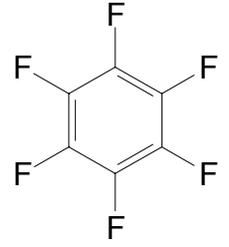
Die Diffusion von Monomeren aus kleinen Tröpfchen, die durch den *Laplace*-Druck begünstigt wird, würde zu einer erhöhten Konzentration des Hydrophobs im Tröpfchen führen (vgl. Abbildung 2.5). Dieser Konzentrationserhöhung wirkt der osmotische Druck entgegen. Die Hydrophobmoleküle innerhalb der Monomertröpfchen verhindern somit eine durch Monomerdiffusion induzierte Teilchengrößenänderung. Das osmotische Reagenz (Hydrophob) ist um so effektiver, je schlechter es in der kontinuierlichen Phase löslich ist.

Da nur die Anwesenheit eines Hydrophobs, aber nicht seine chemische Struktur den Aufbau eines osmotischen Druckes bewirkt, werden im Folgenden eine Reihe von Miniemulsionslatices mit mehreren hydrophoben Reagenzien unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen synthetisiert. Dabei wird ein äquimolares Verhältnis von Hydrophob zu Monomer eingehalten. Alle Proben werden auf der Grundlage ihrer Größe, Polydispersität der polymerisierten Latices und ihrer Oberflächeneigenschaften verglichen. Diese Daten sind in Tabelle 3.8 zusammengetragen.

Alle eingesetzten hydrophoben Reagenzien (Wasserlöslichkeit unterhalb von  $10^{-7}$  ml·ml<sup>-1</sup>) führen zu stabilen Miniemulsionen. Die Latices haben Größen im Bereich zwischen ca. 80 und 100 nm. Die Werte der Oberflächenspannung liegen fast einheitlich bei ca. 70 mN·m<sup>-1</sup>. Der Vergleich mit dem Hexadekan-Latex aus Tabelle 3.8 zeigt, daß sich die mit Siloxan und Olivenöl synthetisierten Latices unterscheiden. Siloxane führen zu geringfügig größeren Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 110 nm. Aufgrund der Oberflächenaktivität von Octamethylcyclotetrasiloxan weist der mit diesem Zusatz synthetisierte Latex eine Oberflächenspannung von nur 58,9 mN·m<sup>-1</sup> auf. Die Hydrophobverteilung innerhalb der Emulsionströpfchen wird in unbekannter Weise beeinflusst und führt so zu einer Teilchengrößenzunahme. Olivenöl ist eine Mischung aus verschiedenen Substanzen. Unter anderem enthält es grenzflächenaktive Fettsäuren, die ebenfalls die Oberflächenspannung des Latex herabsetzen. Die Teilchengröße ist davon jedoch nicht beeinflusst, da im Olivenöl auch Alkane und Alkene enthalten sind, die den Tröpfchen eine ausreichende osmotische Stabilität verleihen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.8: *Einfluß des Hydrophobs auf die Latexcharakteristika. Die Mengen von 6 g Styrol, 72 mg SDS und 24 g Wasser werden konstant gehalten. Die Polymerisationen werden jeweils mit 120 mg KPS gestartet.*

Hydrophob		$d_1 / \text{nm}$	$\sigma$	$\gamma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$A_{\text{Tensid}} / \text{nm}^2$
250 mg	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	102	0,12	67,2	2,81
166 mg		78	0,25	68,4	3,63
338 mg		109	0,21	58,9	2,64
160 mg	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	99	0,10	68,2	2,79
573 mg		88	0,17	67,8	3,23
212 mg		86	0,26	69,2	3,30
526 mg	Olivenöl	80	0,32	52,8	3,56

$d_1$  = Teilchendurchmesser,  $\sigma$  = Standardabweichung,  $\gamma$  = Oberflächenspannung,  $A_{\text{Tensid}}$  = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül

Die geringen Werte der Standardabweichung belegen, daß die Tröpfchen- bzw. Teilchengrößen sehr einheitlich sind.

Das Hydrophob ist die Schlüsselkomponente in Miniemulsionen, dessen hervorzuhebende Eigenschaft eine sehr niedrige Wasserlöslichkeit (unterhalb von  $10^{-7} \text{ ml}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) ist. Sowohl die Menge als auch die Struktur des Hydrophobs sind über einen breiten Bereich variierbar.

#### 3.5 Druckgleichgewichte

Auf ein Miniemulsionströpfchen wirken zwei entgegengesetzte Drücke. Der *Laplace*-Druck ergibt sich aus der Krümmung und der Tensidbedeckung der Tröpfchenoberfläche. Der osmotische Druck entsteht durch das zugesetzte Hydrophob, welches sich auf Grund seiner Wasserunlöslichkeit ausschließlich im Tröpfcheninneren befinden. Der Zusammenhang zwischen beiden Drücken soll nachfolgend näher untersucht werden.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht eines Tropfens setzt eine Balance zwischen beiden Drücken voraus ( $\Pi_{\text{osm}} = p_{\text{Laplace}}$ ). Nachfolgend soll eine Berechnung der beiden Drücke erfolgen.

Der *Laplace*-Druck,  $p_{\text{Laplace}}$ , innerhalb der Miniemulsionströpfchen ist durch

$$p_{\text{Laplace}} = \frac{\partial G}{\partial r} = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{LL}}}{r} \quad 3.3 \text{ (vgl. 2.6)}$$

gegeben. Dabei bezeichnet  $\gamma_{\text{LL}}$  die Grenzflächenenergie zwischen Tröpfchen und kontinuierlicher Phase und  $r$  den Tröpfchenradius.

Die Grenzflächenenergie ( $\gamma_{\text{LL}}$ ) kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\gamma_{\text{LL}} = \frac{A_{\text{dicht}}}{A_{\text{Tensid}}} \gamma_{\text{LL,dicht}} + \left( 1 - \frac{A_{\text{dicht}}}{A_{\text{Tensid}}} \right) \gamma_{\text{LL,nackt}} \quad 3.4 \text{ (vgl. 3.2)}$$

$\gamma_{\text{LL,nackt}}$  bzw.  $\gamma_{\text{LL,dicht}}$  sind die Grenzflächenspannung an der Wasser/Styrol-Grenzfläche ohne bzw. mit SDS-Bedeckung. Die Messung der Grenzflächenspannung ergibt Werte von  $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{LL,nackt}}$ ) bzw.  $2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{LL,dicht}}$ ).

Für eine typische Miniemulsion, z.B. mit einem Flottenverhältnis von  $S = 0,012$  ( $r = 50 \text{ nm}$  und nach Gleichung 3.4  $\gamma_{\text{LL}} = 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), ergibt sich somit ein *Laplace*-Druck von 12 bar. Der *Laplace*-Druck ist die treibende Kraft für *Ostwald*-Reifung.

Die *Ostwald*-Reifung soll durch einen osmotischen Druck ( $\Pi_{\text{osm}}$ ), der durch die Zugabe des Hydrophobs entsteht, verhindert werden. Er kann durch folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\Pi_{\text{osm}} = \frac{RTc}{M} \quad 3.5 \text{ (vgl. 2.3)}$$

wobei  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur bezeichnen.  $c$  und  $M$  geben die Konzentration und die Molmasse des eingesetzten Hydrophobs an. Für die eingesetzte Hydrophobmenge von 0,25 g Hexadekan auf 6 g Styrol läßt sich ein Wert von 4,5 bar berechnen. Der osmotische Druck liegt demzufolge deutlich unterhalb des *Laplace*-Druckes ( $\Pi_{\text{osm}} < p_{\text{Laplace}}$ ). Folglich ist die Tröpfchengröße nicht durch einen effektiven Tröpfchendruck

### 3. Ergebnisse und Diskussion

von Null, d.h.  $p_{Laplace} - \Pi_{osm} = 0$  gegeben, was einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspräche.

Aus den Gleichungen 3.3 und 3.5 folgt, daß im Falle eines Druckausgleichs eine Verdopplung der Hydrophobmenge zu einer Halbierung der Teilchengrößen führen müßte. Wie in Tabelle 3.9 gezeigt, hängt die Teilchengröße direkt nach der Emulgierung jedoch nur unwesentlich von der Menge des zugesetzten Hydrophobs ab.

*Tabelle 3.9: Merkmale von Miniemulsionslatices, die mit unterschiedlichen Mengen an Hexadekan synthetisiert werden. Unabhängig von der Hydrophobmenge bleibt die Teilchengröße konstant.*

Hydrophob		$d_l / \text{nm}$	$\sigma$	$\gamma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$A_{\text{Tensid}} / \text{nm}^2$
20 mg	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	109	0,13	67,5	2,62
100 mg		108	0,08	67,4	2,64
250 mg		102	0,12	67,2	2,80
400 mg		101	0,10	67,4	2,82

$d_l$  = Teilchendurchmesser,  $\sigma$  = Standardabweichung,  $\gamma$  = Oberflächenspannung,  $A_{\text{Tensid}}$  = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül

Die Durchmesser der Latices liegen alle bei ca. 100 nm und weisen eine schmale Teilchengrößenverteilung auf. Wegen der Größeneinheitlichkeit unterscheiden sich auch die Werte der Oberflächenspannung und des Oberflächenbedarfs kaum. Die Teilchengröße direkt nach der Miniemulgierung bleibt vom absoluten Wert des osmotischen Drucks unbeeinflusst, solange eine Mindestkonzentration des Hydrophobs innerhalb der Tröpfchen vorliegt. Die Teilchengröße hängt ausschließlich vom Tensidgehalt und vom Energieeintrag durch Ultraschall ab. Das hydrophobe Reagenz beeinflusst nicht den Emulgierungsprozeß, sondern trägt nur zur Stabilisierung der Tröpfchen bei.

Die Abweichungen der Meßwerte vom berechneten, thermodynamisch stabilen Zustand ( $\Pi_{osm} = p_{Laplace}$ ) sind in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Gerade für den idealen, thermodynamisch stabilen Zustand wird unter Verwendung des osmotischen Druckes anstelle des *Laplace*-Druckes in Gleichung 3.3 erhalten. Die realen Meßpunkte  $\gamma_{LL}$  ergeben sich gemäß Gleichung 3.4 aus den gemessenen Werten für die Oberflächenspannung und dem Flächenbedarf  $A_{\text{Tensid}}$ .

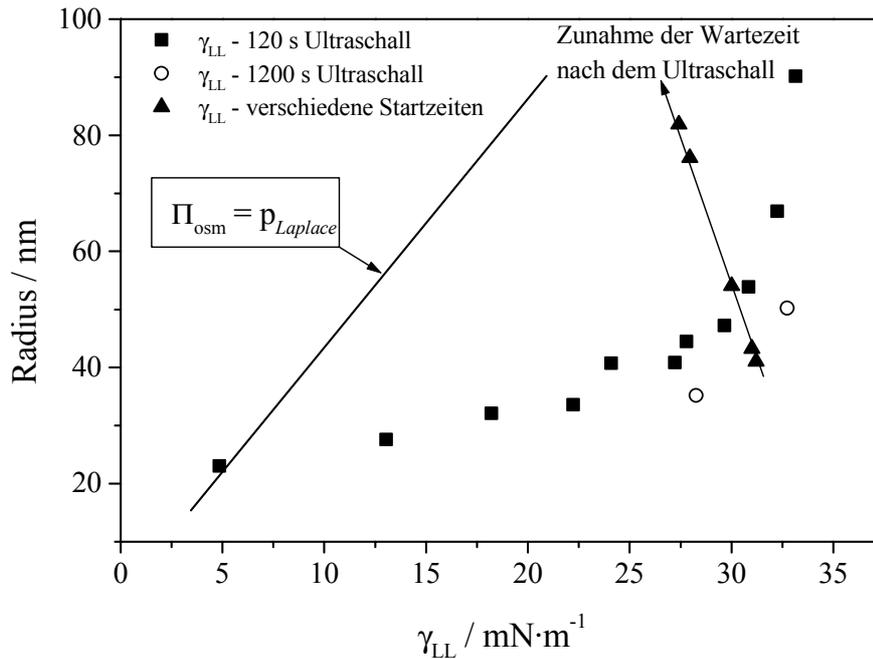


Abbildung 3.15: Aus der Auftragung des Teilchenradius gegen die realen  $\gamma_{LL}$ -Werte geht hervor, daß der Laplace-Druck größer als der osmotische Druck ist.

Die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende ideale Gerade ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Teilchenradius und der Grenzflächenenergie (Linie). Dagegen zeigen die experimentell bestimmten Werte (Quadrate), daß direkt nach der Emulgierung der Laplace-Druck größer ist als der osmotische Druck. Die Tröpfchen befinden sich in einem kritisch-stabilisierten Zustand. Die Tröpfchen sind osmotisch stabil, aber nicht gegen Tröpfchenkollisionen geschützt. Eine Balance der beiden Drücke wird erst durch Koaleszenz der Tröpfchen untereinander erreicht. Die Tröpfchen reifen mit zunehmender Wartezeit zwischen Ultraschall und Polymerisationsstart auf Trajektorien (geschlossene Dreiecke). Da die Tröpfchen größer werden, nimmt die Grenzflächenspannung ab. Die beiden Drücke gleichen sich zunehmend einander an. Mit längerer Ultraschallzeit entfernen sich die Werte weiter von der idealen Linie, dargestellt durch die beiden offenen Kreise.

### 3.6 Der Reaktionsverlauf

Der Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation wird in diesem Kapitel mit der Reaktionskalorimetrie untersucht. Die Betrachtung konzentriert sich dabei auf Parameter, welche die Reaktionszeit der Polymerisation beeinflussen, wie z.B. die Menge des Tensides (über die Teilchengröße) und die Menge des Initiators. Der Gesamtfeststoffgehalt der Miniemulsionen liegt bei allen Messungen bei 20 Gew.-%. Es lassen sich Rückschlüsse auf

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

den Nukleationsmechanismus der Miniemulsionspolymerisation ziehen. Unterschiede zu anderen Heterophasenpolymerisationen werden aufgezeigt.

Weil in der Miniemulsion die Diffusion des Monomers durch den osmotischen Druck zurückgedrängt ist und jedes Tröpfchen separat als Reaktionsort betrachtet wird, ist der favorisierte Nukleationsmechanismus die Tröpfchennukleation. Zu erwarten ist daher, daß ausschließlich die Teilchengröße die Kinetik bestimmt.

Definitionsgemäß werden Emulsionspolymerisationen von der Wasserphase aus gestartet, im Gegensatz zu Suspensionspolymerisationen, bei denen sich der Initiator in der Ölphase befindet. Die auspolymerisierten Teilchen einer Suspensionspolymerisation sind daher viel größer als die einer Emulsionspolymerisation. Wie bereits erwähnt, können bei der Miniemulsionspolymerisation wegen der geringen Tröpfchengröße beide Arten der Initiierung verwendet werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich jedoch mit der Kinetik von aus der Wasserphase gestarteten Miniemulsionspolymerisationen. Die Bildung der Primärradikale erfolgt in der kontinuierlichen Phase. Sie gelangen durch Diffusion an den Reaktionsort.

Um auf Unterschiede und Parallelen der verschiedenen Heterophasenpolymerisationen besser verweisen zu können, werden die Komponenten der Miniemulsion ohne den Homogenisierungsschritt (Ultraschall) als konventionelle Emulsionspolymerisation im Kalorimeter untersucht (Abbildung 3.16). Hexadekan hat in diesem Fall keine stabilisierende Wirkung, da die Tröpfchen zu groß und zu polydispers sind.

Die resultierende Makroemulsionskinetik zeigt die typische Kurvenform mit einem rapiden Anstieg der Polymerisationsrate  $R_p$ , an den sich ein Bereich eines nur geringen Anstiegs von  $R_p$  anschließt. Der starke Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zum Ende der Polymerisation verleiht der Kurve die für eine Makroemulsionspolymerisation charakteristische „Kastenform“ (vgl. auch Abbildung 2.6). Nach *Harkins*<sup>31</sup> läßt sich die Kurve in Abbildung 3.16 in drei Intervalle aufteilen. An das Nukleationsintervall I, das bei einem Umsatz von ca. 5 % beendet ist, schließt sich ein Intervall II mit einer nahezu konstanten Polymerisationsrate an. Danach fällt die Polymerisationsrate durch Verarmung des Systems an Monomerem in Intervall III ab.

Der Mechanismus der konventionellen Emulsionspolymerisation beruht auf der Diffusion von Monomeren durch die kontinuierliche Phase zum Reaktionsort. Das drückt sich in der Kalorimeterkurve durch den Bereich der konstanten Polymerisationsrate aus (Intervall II). Im Gegensatz dazu wird die Monomerdiffusion bei der Miniemulsionspolymerisation durch den Hydrophobzusatz zurückgedrängt (vgl. Kapitel 3.4). Während bei der konventionellen Emulsionspolymerisation die Nukleation in der kontinuierlichen Phase oder

in Mizellen erfolgt, bilden sich die Teilchen bei der Miniemulsion vorwiegend direkt aus den Tröpfchen selber.

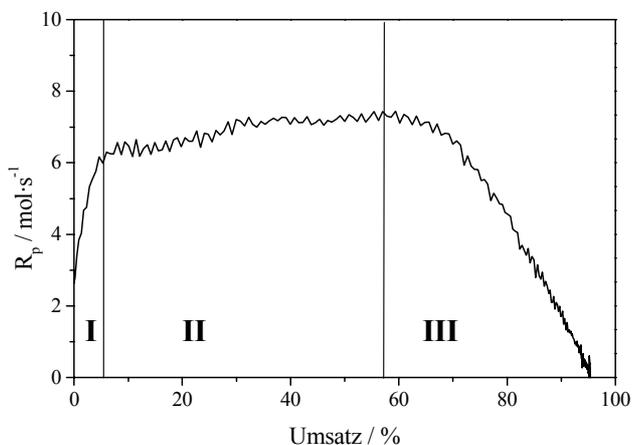


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der Polymerisationsrate vom Umsatz einer Makroemulsionspolymerisation. Es werden die Komponenten einer Miniemulsion als Makroemulsion polymerisiert, indem auf die Homogenisierung verzichtet wird. Nach Harkin<sup>31</sup> werden die Bereiche I-III unterschieden (s. Text).

Der Vergleich einer konventionellen Emulsionspolymerisation mit der bis auf den Homogenisierungsschritt mit den gleichen Komponentenverhältnissen hergestellten Miniemulsion zeigt, daß die Mechanismen der Polymerisationsreaktionen verschieden sind.

Unter der Annahme eines Tröpfchennukleationsmechanismus der Miniemulsionspolymerisation und einer homogenen Nukleation der konventionellen Emulsionspolymerisation muß die resultierende Teilchengröße des Miniemulsionslatex größer sein als die des Makroemulsionslatex. Das dies erfüllt ist, kann man aus Tabelle 3.10 entnehmen. Der Tröpfchennukleationsmechanismus gibt die Anzahl der resultierenden Teilchen vor, wohingegen die homogene Nukleation bei gleicher Monomermenge mehr Nukleationsorte zuläßt. Dadurch bilden sich mehr Reaktionskeime, d.h. mehr und damit kleinere Teilchen.

Tabelle 3.10: Charakteristische Daten für den Vergleich zwischen konventioneller Emulsionspolymerisation und Miniemulsionspolymerisation

Probe	Durchmesser / nm	$M_w$ / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Makroemulsion	73	491.600
Miniemulsion	117	302.200

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Bei einer direkten Polymerisation der Tröpfchen, was überwiegend für die Miniemulsion gilt, wird eine eng verteilte Probe erwartet. Die Monomerdiffusion bei der Emulsionspolymerisation führt im Allgemeinen zu einer höheren Polydispersität. Die TEM-Aufnahmen der beiden Polymerisationen in Abbildung 3.17 zeigen einen deutlichen Unterschied in der Polydispersität. Es ist zu erwähnen, daß Emulsionspolymerisationen unter idealen Bedingungen ebenfalls zu monodispersen Latices führen können.

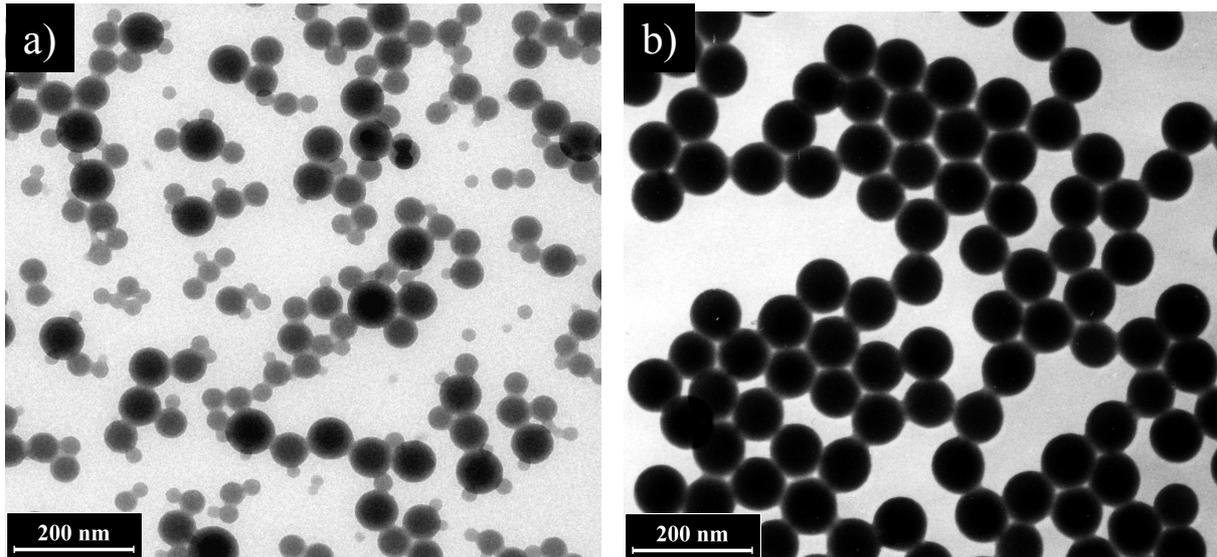


Abbildung 3.17: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der unter chemisch identischen Bedingungen synthetisierten Latices a) ohne Ultraschall als konventionelle Emulsionspolymerisation und b) mit Ultraschall als Miniemulsionspolymerisation. Die unterschiedlichen Polydispersitäten sind deutlich zu erkennen.

Obwohl die Monomerphase der konventionellen Emulsionspolymerisation auch Hexadecan enthält, kann im Gegensatz zur Miniemulsionspolymerisation kein ausreichender osmotischer Druck zur Unterdrückung der Monomerdiffusion aufgebaut werden. Die unterschiedlichen chemischen Potentiale der verschiedenen großen Tröpfchen führen zu einem Monomeraustausch durch *Ostwald*-Reifung. Das System versucht so, die chemischen Potentiale der Tröpfchen anzupassen.<sup>20</sup> Durch den fehlenden Homogenisierungsschritt sind die Tröpfchen der Makroemulsion groß und breit verteilt.

Das Molekulargewicht des Miniemulsionslatex ist mit ca.  $300.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  kleiner als das Molekulargewicht des Makroemulsionslatex, welches ca.  $500.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt. Wie in Tabelle 2.1 beschrieben, ist das Molekulargewicht einer radikalischen Emulsionspolymerisation invers proportional zu der Initiatorkonzentration. Bei der radikalischen Substanzpolymerisation dagegen ist das Molekulargewicht umgekehrt proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration. Wenn die Polymerisation in der

Miniemulsion also einer Substanzpolymerisation entspricht, so muß ihr Molekulargewicht unter dem der konventionellen Emulsionspolymerisation liegen.

Eine typische Kalorimeterkurve der Miniemulsionspolymerisation von Styrol wird in Abbildung 3.18 diskutiert. Die Reaktionsrate steigt während der ersten 8 Minuten der Reaktion steil an und fällt dann bis zu einem Zeitpunkt von 40 Minuten exponentiell ab. Ein kurzer Bereich mit einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit endet mit einem kleinen Peak. Danach sinkt  $R_p$  bis zu einer Reaktionszeit von insgesamt 80 Minuten rapide auf Null.

Dieser Reaktionsverlauf kann ebenfalls in Intervalle aufgeteilt werden, die wie bei der Makroemulsion<sup>31</sup> bezeichnet werden, um auf Ähnlichkeiten und Unterschiede hinzuweisen.

Die Zeitspanne, während der alle Teilchen nukleiert werden (Intervall I), endet in einem Reaktionsmaximum (maximale Reaktionsgeschwindigkeit,  $v_{\max}$ ) bei einem Umsatz von ca. 15 %. Die Nukleation dauert ca. 8 Minuten. Wenn das Persulfatradikal direkt in das Öltröpfchen penetrieren könnte, wäre das Nukleationsintervall stark verkürzt. Eine mögliche Ursache für den verzögerten Eintritt der Radikale ist die *Coulomb*-Abstoßung zwischen dem negativ geladenen Tensid SDS und dem ebenfalls negativ geladenen Radikal. Eine andere Interpretation sieht den Eintritt des stark hydrophilen Radikales mit seiner Korona aus Wassermolekülen in den hydrophoben Öltröpfchen als Verzögerungsursache. Vor einer Penetration müssen zunächst die Wassermoleküle abgestreift werden. Durch den Vergleich von  $H_2O_2$ - bzw. KPS-initiierten Makroemulsionspolymerisationen kommt Casey<sup>109</sup> zu demselben Schluß. Diese Deutung wird auch durch Experimente mit dem wasserlöslichen, aber vergleichsweise hydrophoberen Initiator (V50) unterstützt. Bei Verwendung dieses kationischen Initiators in kationisch stabilisierten Systemen wird eine Verkürzung von Intervall I festgestellt. Im Gegensatz dazu kann ein hydrophiles Sulfatradikal nur dann in einen Tropfen penetrieren, wenn das ursprüngliche Startradikal mit ein paar Monomereinheiten, die in der Wasserphase gelöst vorliegen, ein Oligoradikal gebildet hat. Wegen der durch die geringe Wasserlöslichkeit gegebenen niedrigen Konzentration von Monomeren in der kontinuierlichen Phase dauert dieser Vorgang ein paar Minuten.<sup>45</sup>

Die Kinetik in Intervall III beschreibt eine Substanz- oder Suspensionspolymerisation (gestrichelte Linie in Abbildung 3.18). Wie vom Tröpfchennukleationsmechanismus gefordert, steht nur das Monomer in den Tröpfchen für die Polymerisation zur Verfügung und wird stetig am Reaktionsort verbraucht. Intervall IV zeigt dann einen charakteristischen Gelpeak, der durch die Viskositätszunahme innerhalb der Teilchen hervorgerufen wird. Die Diffusion der Radikale ist behindert und daher ist die Termination mit Zweiradikalen erschwert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

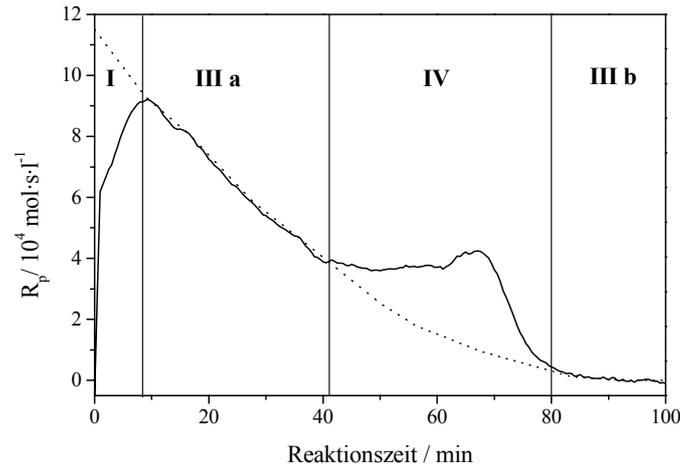


Abbildung 3.18: Aufteilung der Reaktionsrate als Funktion der Reaktionszeit für eine typische Miniemulsion in die von Harkin<sup>31</sup> definierten Intervalle, um die Differenzierung zur Makroemulsionspolymerisation zu verdeutlichen. Die gepunktete Kurve zeigt die Kalorimetriekurve einer Substanzpolymerisation. Im Intervall IV sieht man einen typischen Gelpeak.

Weil die Kurve keinen Bereich konstanter Reaktionsrate (Intervall II) enthält, kann gefolgert werden, daß im Unterschied zur Emulsionspolymerisation keine Monomerdiffusion an der Reaktion beteiligt ist. Im Fall der Miniemulsion tritt ein Bereich mit konstanter Polymerisationsrate  $R_p$  als Teil des Gelpeaks (Intervall IV) auf. Dies deutet nicht auf Monomerdiffusion hin, sondern stellt den Übergang zwischen der abnehmenden Polymerisationsrate aus Intervall III zur kurzzeitigen Zunahme der Polymerisationsraten am Gelpeak dar.

Die Reaktionsdauer der Miniemulsionspolymerisation beträgt in diesem Fall 90 Minuten. Dagegen ist die konventionelle Emulsionspolymerisation erst nach 115 Minuten abgeschlossen. Die resultierenden Teilchengrößen liegen für die Miniemulsion bei 117 nm und bei 73 nm für die korrespondierende Makroemulsion. Kleineren Tröpfchen - und somit eine größere Gesamtoberfläche - sollten eine schnellere Diffusion des Monomers begünstigen, da die Eintritts- und Austrittsmöglichkeiten erhöht sind. Die verkürzte Reaktionsdauer der Polymerisation in der Miniemulsion gegenüber der in der Makroemulsion bestätigt daher die unterschiedlichen Mechanismen.

Eine genaue Untersuchung der Charakteristika einer typischen Miniemulsionspolymerisation wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Während der bereits in Abbildung 3.18 vorgestellten Reaktion werden Proben gezogen. Diese werden mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) in Bezug auf die Partikelgröße sowie mit Gelpermeations-Chromatographie (GPC) im Bezug auf

das Molekulargewicht untersucht. Die Daten sind zusammen mit der zugehörigen Kalorimeterkurve in Abbildung 3.19 dargestellt. Das Monomer wird innerhalb der Meßgenauigkeit zu praktisch 100 % umgesetzt, um einen Latex mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% zu erhalten.

Der Umsatz und das Molekulargewicht, der zu verschiedenen Zeitpunkten gezogenen Proben wird bestimmt. Nachdem das nicht umgesetzte Monomer nach der Methode von *El-Aasser*<sup>110</sup> durch Destillation entfernt ist, werden die gebildeten Teilchen mit DLS und TEM untersucht. Die elektronenmikroskopisch dargestellten Partikel zeigen daher nicht den mit Monomer gequollenen Zustand der Original-Miniemulsion, sondern ausschließlich den Polymeranteil.

Der kalorimetrisch bzw. gravimetrisch bestimmte Umsatz der Polymerisation bezieht sich auf den gemittelten Umsatz über alle Teilchen. Da aber nicht alle Tröpfchen zur gleichen Zeit nukleiert werden, variiert der mikroskopische Umsatz in unterschiedlichen Teilchen anfangs deutlich. So erklärt sich die anfänglich hohe Polydispersität der Probe (vgl. 1. TEM-Bild in Abbildung 3.19).

Mit den Umsätzen der zu verschiedenen Zeiten gezogenen Proben können die erwarteten Teilchengrößen berechnet werden. Ausgehend von der Teilchengröße des fertigen Latex wird mit einer linearen Volumenzunahme der Teilchen auf ihre Größe geschlossen. Ein lineares Tröpfchenwachstum liegt im Fall der Tröpfchennukleation vor, denn nach der Nukleierung steht nur das Monomer des Tröpfchens zur Verfügung.

Der Vergleich der so berechneten Werte mit den tatsächlichen Teilchengrößen erlaubt dann bei Übereinstimmung einen Rückschluß auf den Wachstumsprozeß der Teilchen. Der Vergleich der elektronenmikroskopisch erhaltenen Partikeldurchmesser (Einschübe in Abbildung 3.19) mit den berechneten Teilchengrößen zeigt eine gute Übereinstimmung. Der berechnete Partikeldurchmesser von 92 nm bei einem Umsatz von 71 % steht dem experimentell bestimmten Wert von 92 nm gegenüber. Bei einem Umsatz von 28 % korreliert der experimentelle Wert von 70 nm mit dem berechneten Wert von 68 nm. Die Übereinstimmung bei 7 % Umsatz ist weniger exakt, denn der elektronenmikroskopisch bestimmte Wert liegt bei 55 nm, wohingegen der Umsatz einen Wert von 43 nm erwarten läßt.

Die gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Teilchengrößen bei höheren Umsätzen unterstreicht, daß jedes Tröpfchen als unabhängiger Nanoreaktor betrachtet werden kann. Daher ist anzunehmen, daß die Partikelanzahl während der Reaktion

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

konstant bleibt. Der lange Zeitraum bis zur Nukleierung aller Tröpfchen führt zu einer Verbreiterung der Teilchengrößen bei abnehmendem Umsatz. Dies geht aus den Elektronenmikroskopiebildern in Abbildung 3.19 hervor. Nach einer Minute liegt die Standardabweichung bei 0,144 und nimmt dann von 0,136 nach zehn Minuten bis auf 0,07 am Ende der Reaktion ab. Der Wert der Standardabweichung des auspolymerisierten Latex ist mit 0,056 sehr gering. Bei einem Umsatz von 7 % ist die jeweils gebildete Polymermenge in verschiedenen Tropfen unterschiedlich. Darüber hinaus hat die Polymerisation in einigen Tropfen eventuell noch gar nicht eingesetzt.

Die mittels Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmten Molekulargewichte sind mit ca.  $600.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  relativ hoch. Sie bleiben während der Intervalle I und III fast konstant. Das Molekulargewicht nimmt erst am Gelpeak auf Grund des „*Trommsdorff-Norrish*“-Effektes zu. Die eingeschränkte Monomerdiffusion während des Glaseffektes führt am Ende der Polymerisation zu einem Absinken des Molekulargewichtes. Das durchschnittliche Molekulargewicht des resultierenden Latex beträgt ca.  $500.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Das gemessene Molekulargewicht ist nur das Kumulative, nicht aber das instantane, so daß ein höheres Molekulargewicht des Gelpeaks (Intervall IV) unter diesen Bedingungen mit GPC nicht zugänglich ist.

Die Entwicklung der durchschnittlichen Radikalanzahl pro Teilchen  $\bar{n}$  ist für die in Abbildung 3.19 gezeigte Reaktion aus dem Wärmefluß und Gleichung 2.16 berechnet. In Abbildung 3.20 ist  $\bar{n}$  gegen den Umsatz aufgetragen.

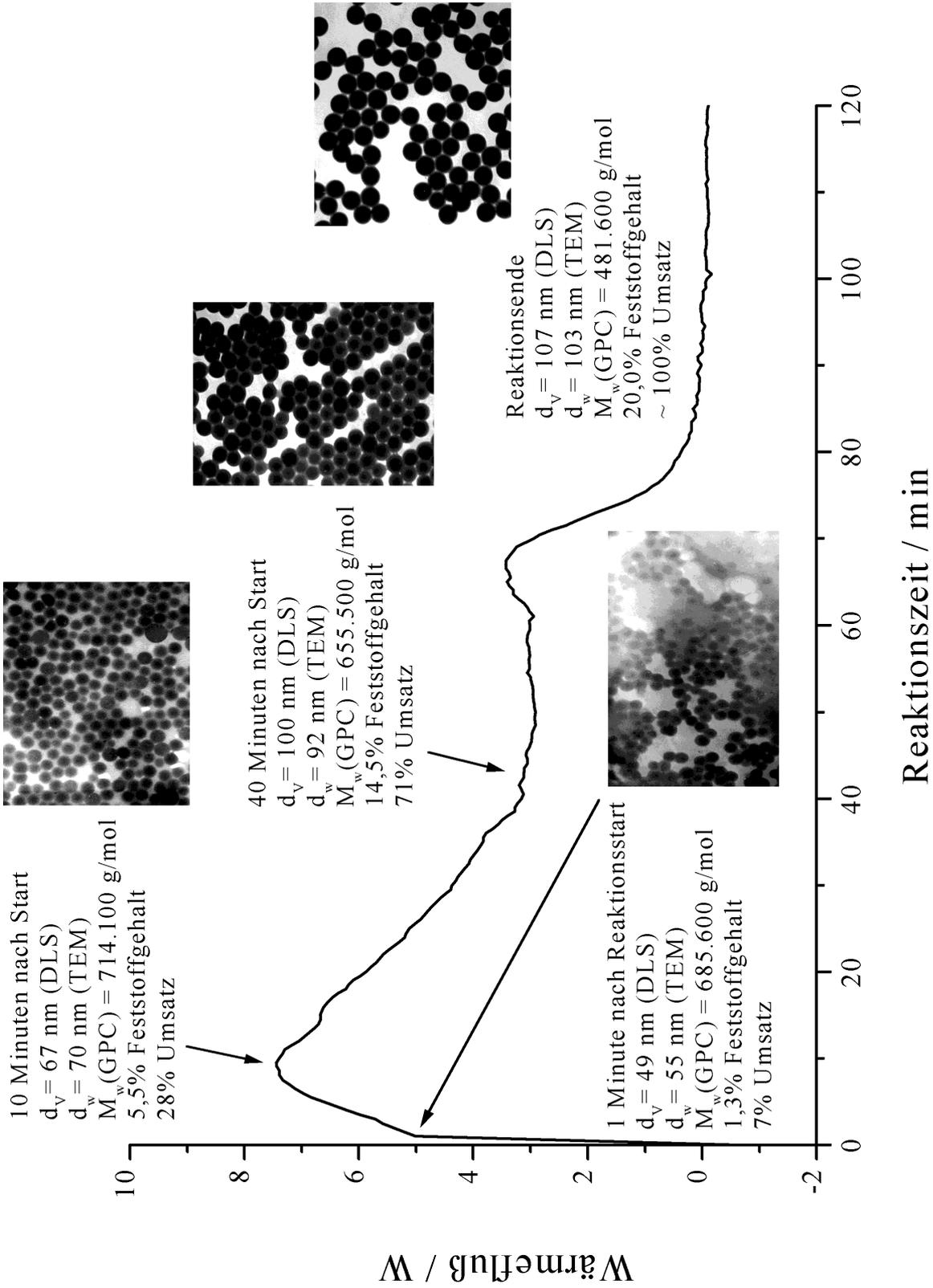


Abbildung 3.19: Polymerisationskurve in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und charakteristische Parameter für verschiedene Umsätze des Polymerisationsprozesses.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

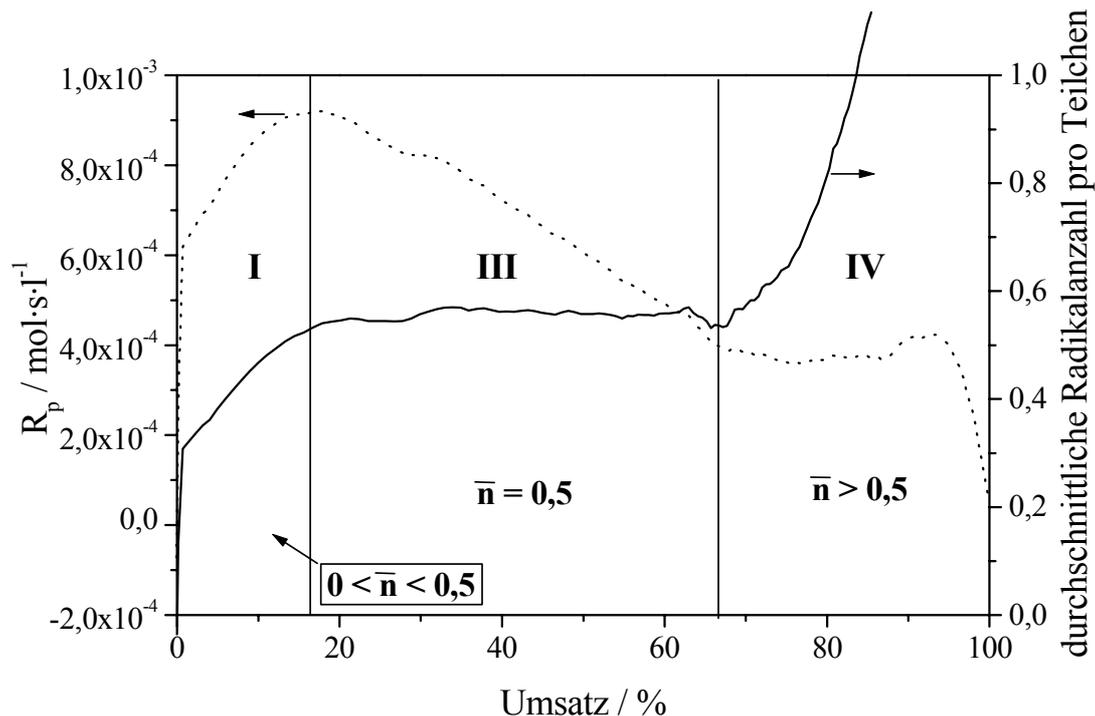


Abbildung 3.20: Reaktionsrate und Entwicklung der durchschnittlichen Anzahl der Radikale pro Teilchen  $\bar{n}$  in Abhängigkeit vom Umsatz für die Reaktion aus Abbildung 3.19.

Im Intervall I, welches bis zu einem Umsatz von ca. 15 % reicht, steigt  $\bar{n}$  schnell von 0 auf ca. 0,5 an. Danach bleibt  $\bar{n}$  in Intervall III bis zu einem Umsatz von ca. 70 % konstant bei ca. 0,5. Der Anstieg der Reaktionsrate am Gelpeak ab einem Umsatz von 70 % wird bestätigt durch die starke Zunahme der Radikalanzahl.

Die Dauer von Intervall I wird nicht durch die Durchschnittsdauer des Radikaleintritts, sondern die Zeit, in der die mittlere Radikalanzahl pro Teilchen den Wert  $\bar{n} \approx 0,5$  erreicht, bestimmt. Die durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Teilchen  $\bar{n}$  liegt im Intervall III bei ca. 0,5. Das impliziert, daß der An/Aus-Mechanismus bei Eintritt eines weiteren Radikales in ein Miniemulsionströpfchen strikt anwendbar ist. Dieser Mechanismus bezieht sich darauf, daß sich entweder ein oder kein aktives Radikal in einem Tröpfchen befinden. Sobald ein zweites Radikal in ein „aktives“ Tröpfchen eintritt, rekombinieren beide Radikale sofort. Für die Kinetik einer Ölphasenpolymerisation in suspendierten Tröpfchen - d.h. einer Substanzpolymerisation - welche über die Wasserphase mit freien Radikalen versorgt wird, müßte  $\bar{n}$  oberhalb von 0,5 liegen (Smith-Ewart Fall 3). Der Reaktionsraum der Miniemulsionströpfchen ist aber begrenzt, so daß die Termination der Ketten sofort erfolgt. Auf Grund der erhöhten Viskosität in den Teilchen ist die Rekombination der Radikale während Intervall IV kinetisch behindert. Dann kann  $\bar{n}$  auf Werte von ca. 20 anwachsen.

Nach der kinetischen Analyse eines einzelnen Latex, sollen nun eine Reihe anderer experimenteller Kriterien, wie z.B. der Einfluß der Partikelgröße auf die Polymerisationsrate, diskutiert werden. Die Tröpfchengröße kann in Miniemulsionen leicht durch die Tensidmenge verändert werden; im vorliegenden Fall variiert die Tensidmenge (SDS) von 0,075-15,7 mM. Die zum Start der Polymerisation benötigte Initiatormenge (KPS) bleibt konstant (0,4 mM KPS pro 60 mM Styrol). Auch wird die eingesetzte Monomermenge nicht variiert. Die freiwerdende Reaktionswärme ist daher für alle Reaktionen gleich. Für verschiedene Tröpfchengrößen zeigt Abbildung 3.21 Kalorimeterkurven mit verschiedenen kinetischen Charakteristika.

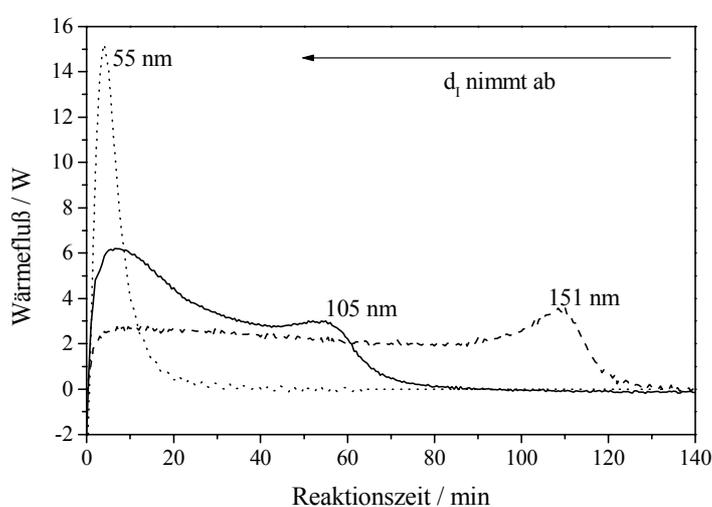


Abbildung 3.21: Kalorimeterkurven von Miniemulsionen verschiedener Teilchengrößen, deren Polymerisation alle mit derselben Menge an KPS (0,4 mM KPS pro 60 mM Styrol) gestartet werden. Die Reaktion läuft um so schneller ab, je kleiner die Teilchen sind. Mit zunehmender Teilchengröße wird ein stärker werdender Geleffekt beobachtet.

Intervall I ist für alle drei Kalorimeterkurven etwa gleich lang und liegt bei ca. 5 Minuten. Die Kinetik in diesem Bereich wird durch Prozesse in der kontinuierlichen, wäßrigen Phase (Oligoradikalbildung und Radikalpenetration in das Innere der Tröpfchen) bestimmt und hängt somit nicht von der Tröpfchengröße ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt jedoch eine starke Größenabhängigkeit. Ihr Maximum steigt proportional zur Teilchenzahl. Als Folge der zunehmenden Zahl an Reaktionszentren läuft eine Reaktion um so schneller ab, je kleiner die Teilchen sind. Polystyrol-Latices mit einem Durchmesser von ca. 55 nm werden innerhalb von 20 Minuten vollständig polymerisiert. Die Reaktionszeit liegt deutlich unterhalb der einer vergleichbaren konventionellen Emulsionspolymerisationsreaktion und läßt sich durch die einfache Miniemulsionskinetik erklären.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Für die kleinsten Teilchen (55 nm) wird kein Gelpeak beobachtet. Je größer die Teilchen werden, desto ausgeprägter ist der Gelpeak. Sein Einsetzen ist ebenfalls von der Teilchengröße und vom Umsatz abhängig (für den 151 nm-Latex bei einem Umsatz von 45 % und bei 60 % für den 105 nm-Latex). Grundsätzlich ähnelt das Reaktionsprofil von Miniemulsionen mit kleinen Teilchen mehr dem der Mikroemulsionen, wohingegen die Miniemulsionen mit großen Tröpfchen einen Gelpeak aufweisen, welcher charakteristisch für Makroemulsionen ist. Die beiden Extremfälle verschmelzen für mittlere Teilchengrößen. Die beobachtete Größenabhängigkeit unterstreicht den vorherrschenden Mechanismus der Tröpfchennukleation. Die Wirkungsweise eines Miniemulsionströpfchens als Nanoreaktor bedeutet, daß die Reaktion um so länger dauert, je größer der Reaktor ist. Von *Schorck et al.*<sup>94</sup> wird beschrieben, daß das Fehlen von Oszillationen in der Umsatzkurve bei kontinuierlichen Polymerisationen ein Indiz für den Tröpfchennukleationsmechanismus ist.

Die Molekulargewichte der Polymerketten liegen bei ca.  $500.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dies entspricht den Erwartungen für eine ideale radikalische Polymerisation, da die Initiatormenge für alle Experimente konstant war.

Die Daten der Radikalanzahl und die Kettenanzahl pro Tröpfchen sind in Tabelle 3.11 zusammengefaßt.

Tabelle 3.11:  $\bar{n}$  und  $N_{\text{Ketten/Teilchen}}$  für Latices mit unterschiedlichen Durchmessern,  $d_I$ . (Initiator: KPS)

$d_I / \text{nm}$	$\bar{n}_{av.}^a$	$\bar{n}_{max}$	$N_{\text{Ketten/Teilchen}}$
55	0.35	0.44	30
105	0.43	1.10	460
151	0.50	4.90	2156

<sup>a</sup>  $\bar{n}_{av.}$  bei 20 %

Die berechnete Anzahl von Polymerketten pro Teilchen nimmt von 2156 auf 30 von den großen (151 nm) zu den kleinen Teilchengrößen (55 nm) ab (Tabelle 3.11). Die durchschnittliche Radikalanzahl in jedem Tröpfchen  $\bar{n}_{av.}$  des Intervalls III liegt zwischen 0,35 für die kleinen und 0,55 für die großen Tröpfchen.

Die Werte für  $\bar{n}_{av.}$  sind aus statistischen Gründen unterschiedlich. Wenn 20 Ketten ein Teilchen bilden, dann folgt auf Grund des An/Aus-Mechanismus, daß 40 Radikale die Tröpfchengrenzfläche während der Reaktion passiert haben. Bei der Berechnung von  $\bar{n}$  fällt

eine Termination, z.B. durch Verunreinigungen, bei den kleineren Teilchen viel stärker ins Gewicht.

Ob die Gesamtoberfläche der Teilchen zusammen mit dem geringeren Tröpfchenvolumen tatsächlich die Reaktionsdauer bestimmt, soll im nächsten Abschnitt geklärt werden. Die Auftragung der Gesamtreaktionszeit (das Reaktionsende ist oberhalb eines Umsatzes von 95 % erreicht) gegen die Teilchengröße liefert die in Abbildung 3.22 dargestellte Abhängigkeit. Die Einzelheiten der Kinetik, d.h. die Aufteilung in drei Intervalle, werden dabei vernachlässigt. Die verschiedenen Miniemulsionen werden mit unterschiedlichen Mengen des Tensides SDS und unterschiedlichen Hydrophoben hergestellt. Da aber sowohl die Initiatormenge als auch die polymerisierte Monomermenge für alle Latices konstant ist, ist ein Vergleich der Gesamtreaktionszeiten zulässig.

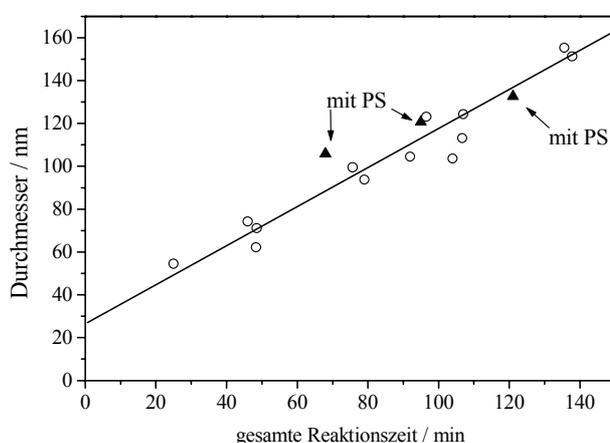


Abbildung 3.22: Lineare Abhängigkeit der Gesamtreaktionszeit vom Durchmesser der resultierenden Latices, die alle aus der Wasserphase mit 0,4 mM KPS (bezogen auf 60 mM Styrol) gestartet werden. Die Dreiecke stellen die Ergebnisse der mit PS synthetisierten Latices dar, die Kreise zum Vergleich die ohne PS hergestellten.

Die Reaktionszeiten variieren zwischen 20 und 120 Minuten. Die Daten, die durch den Zusatz von 2 Gew.-% Polystyrol zur Monomerphase gewonnen werden (Dreiecke in Abbildung 3.22), folgen ebenfalls der linearen Abhängigkeit. Entgegen früheren Angaben in der Literatur, die von einer Reaktionsbeschleunigung mit Polystyrol ausgehen<sup>61</sup>, stimmen die Autoren in neueren Untersuchungen mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen überein.<sup>62</sup> Bei der Tröpfchennukleation spielt der Zusatz von Polystyrol nur eine untergeordnete Rolle. Hexadekan stabilisiert offensichtlich als osmotisches Reagenz die Tröpfchen bereits ausreichend.

Eine Beschleunigung der Reaktionszeit tritt bei kleineren Tröpfchen auf Grund des kleineren Gesamtvolumens auf. Wenn die Tröpfchen wie separate Nanoreaktoren betrachtet

### 3. Ergebnisse und Diskussion

werden, dann muß bei kleineren Tröpfchen eine geringere Monomermenge pro Teilchen polymerisiert werden.

Im nächsten Abschnitt wird nun der Einfluß von verschiedenen Initiatorkonzentrationen auf die Kinetik einer Miniemulsionspolymerisation betrachtet. Um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, muß dabei jedoch die Tröpfchen- bzw. Teilchengröße einheitlich sein. Um dafür zunächst den Einfluß der Initiatormenge auf die Teilchengröße zu untersuchen<sup>111</sup>, wird eine Emulsion in sechs Ansätze aufgeteilt. Diese werden mit der jeweiligen Initiatorkonzentration auspolymerisiert. Die Initiatorkonzentration wird zwischen 0,06 mM und 1,1 mM (bezogen auf 60 mM Styrol) variiert.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Abbildung 3.23. Bei der gewählten Auftragung wird die aus dem Durchmesser bestimmte Teilchenzahl auf die mit der niedrigsten Initiatorkonzentration erhaltenen Anzahl normiert.

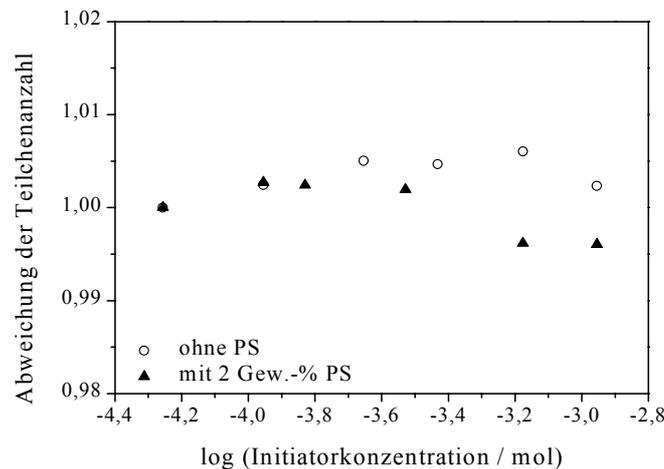


Abbildung 3.23: Einfluß der KPS Konzentration auf die Teilchenzahl. Die Teilchenzahl hängt nicht von der Initiatormenge ab. Die Zugabe von Polystyrol (PS) zur Monomerphase verändert dieses Ergebnis nicht.

Es zeigt sich, daß die Initiatormenge, die für die Polymerisation der Latices eingesetzt wird, keinen Einfluß auf die Anzahl der nukleierten Tröpfchen hat (Abbildung 3.23).<sup>112</sup> Die Teilchenzahl bei beiden Systemen, sowohl mit als auch ohne Polystyrolzusatz zur Monomerphase, variiert um weniger als 1 %.

Wenn nun die Nukleationseffektivität unabhängig von der Initiatorkonzentration ist, ist die Tröpfchennukleation der vorherrschende Nukleationsmechanismus.<sup>113</sup> In diesem Fall wird die absolute Reaktionsrate ausschließlich von der Anzahl der Tröpfchen bzw. ihrer Größe bestimmt. Bei einer homogenen Nukleierung würde man zusätzlich die Bildung von kleinen Teilchen erwarten. Für diesen letztgenannten Prozeß erwartet man mit steigender

Initiatorkonzentration eine höhere Anzahl kleiner Teilchen. Kleine Teilchen werden jedoch bei den untersuchten Initiatorkonzentrationen nicht beobachtet und treten erst bei wesentlich höheren Initiatormengen auf. Die Konstanz der Teilchenzahl in Verbindung mit der geringen Polydispersität aller Latices (welche unterhalb von 10 % *Gauß*'scher Breite liegt), weist auf einen favorisierten Tröpfchennukleationsmechanismus über den gesamten Initiatorkonzentrationsbereich hin.

Da eine Veränderung der Teilchengröße durch die Variation der Initiatormenge bei der Miniemulsionspolymerisation ausgeschlossen werden kann, können nun die Kinetiken miteinander verglichen werden.

In Abbildung 3.24 sind Kalorimeterkurven dargestellt, bei denen die Initiatormenge um einen Faktor 6 variiert wird und aus denen eine ähnliche Teilchengröße von ca. 120 nm resultiert (weitere Daten sind in Tabelle 3.12 zusammengefaßt).

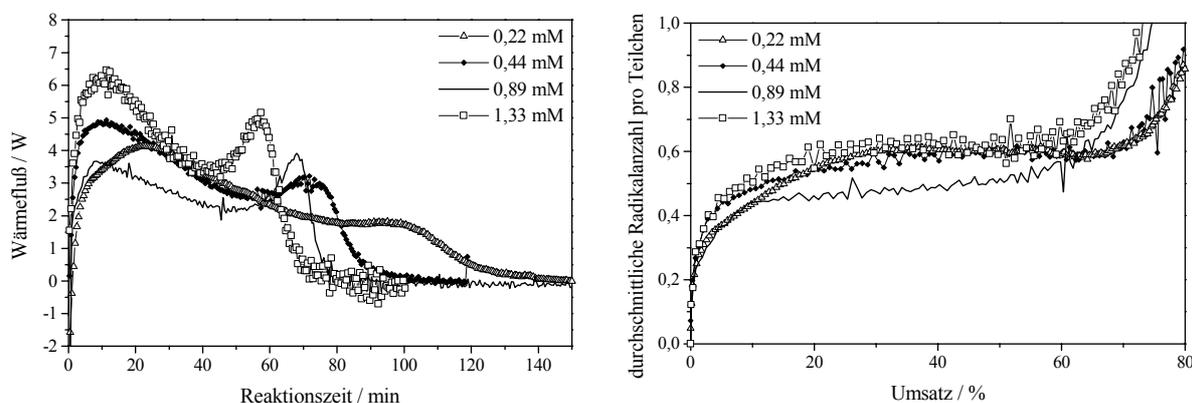


Abbildung 3.24: a) Reaktionskurven für verschiedene Initiatormengen (Teilchengröße = 120 nm). b) Durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen gegen den Umsatz für dieselben Proben. Bei Umsätzen zwischen 20 und 60 % wird ein Radikalgleichgewicht erreicht.

Die mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen gestarteten Reaktionen (Abbildung 3.24a & b) zeigen ähnliche Kurvenverläufe.

Das Teilchennukleationsintervall I hängt nur geringfügig von der Initiatorkonzentration ab und verlängert sich, je weniger Initiator zur Verfügung steht. Das Radikalgleichgewicht wird im Falle der niedrigsten Konzentration (0,22 mM KPS) erst nach ungefähr 20 Minuten erreicht. Für die anderen Reaktionen scheint ein Minimalwert der Nukleationsdauer zu existieren, unter den Intervall I nicht mehr verkürzt werden kann. Sobald die Nukleation abgeschlossen ist, wird das Monomer in den Tröpfchen stetig konsumiert (Intervall III). Dieser Prozeß wird wenig von der Initiatormenge beeinflusst, so daß der Wärmefluß im Intervall III in allen vier Fällen ungefähr gleich ist. Der Hauptunterschied der vier Reaktionskurven liegt im Beginn des Gelpoints. Er verschiebt sich mit zunehmender

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Initiatorkonzentration zu kürzeren Reaktionszeiten bzw. geringeren Umsätzen. Das führt gleichzeitig zu einer Reduzierung der Gesamtreaktionszeit (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: *Kinetische Parameter für verschiedene Initiatormengen von KPS.*

Initiatormenge / mM	$d_l$ / nm	$R_t$ / min	$M_w$ / g·mol <sup>-1</sup>
0,22	125	145	795.100
0,44	124	107	572.000
0,89	126	95	338.900
1,33	123	90	295.400

$d_l$  = Teilchengröße,  $R_t$  = Reaktionszeit,  $M_w$  = Molekulargewicht

Wie in Abbildung 3.24b zu sehen ist, ändert sich die durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen  $\bar{n}$ , d.h. der Radikalfluß in den Intervallen I und IV. Intervall III ist fast unbeeinflusst von der Variation der Initiatormenge. In allen vier Fällen liegt  $\bar{n}$  über einen einheitlichen Umsatzbereich bei 0,5.

Es entstehen pro Zeiteinheit um so mehr Radikale in der Wasserphase, je mehr Initiator vorliegt. Die damit verbundene erhöhte Wahrscheinlichkeit des Radikaleintritts ins Tröpfcheninnere führt zu einem schnelleren Erreichen des Plateauwertes von  $\bar{n}_{av.} = 0,5$  (Abbildung 3.25). Intervall I verkürzt sich somit. Das Erreichen einer minimalen Dauer von Intervall I bei höheren Initiatorkonzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß die Initiatorradikale mit in Wasser gelösten Monomeren erst Oligoradikale bilden müssen. Vorher können sie nicht durch die Tröpfchengrenzfläche ins hydrophobe Tröpfcheninnere penetrieren. Daher hängt Intervall I nicht allein von der gesamten Radikalproduktion ab, sondern auch von der Gleichgewichtskonzentration an Monomerem in der wäßrigen Phase. Für Intervall III hat eine Beschleunigung des Radikalflusses keine Bedeutung, da  $\bar{n}$  konstant bei 0,5 bleibt (Abbildung 3.24 b). Ein früheres Einsetzen des Geleffektes mit zunehmendem Radikalfluß ist konsistent mit dem Konzept einer sterisch gehinderten Termination der Radikale. Der Einfluß der Initiatormenge auf Intervall IV resultiert aus der Tatsache, daß der Terminationsschritt auch beschleunigt wird. Dadurch wird der Geleffekt, d.h. die viskose Hinderung früher sichtbar.

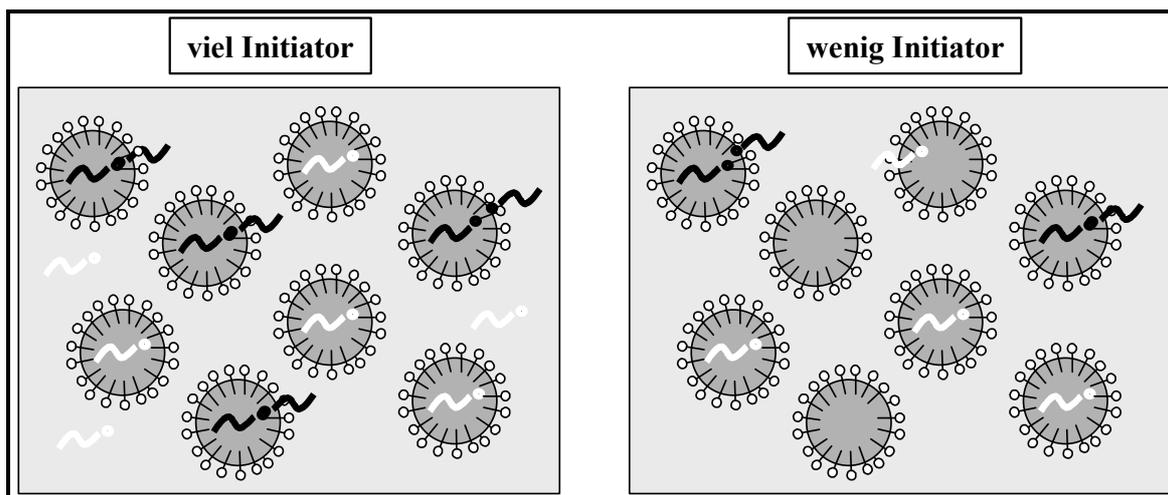


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung des Radikalstroms während Intervall I bei hohen bzw. geringen Initiatorkonzentrationen. Eine höhere Initiatorkonzentration führt bei gleichbleibender Gesamtoberfläche der Tröpfchen zu einer Verkürzung von Intervall I, da der Radikalstrom zunimmt. Die weißen Radikale symbolisieren die aktiven Radikale, während die schwarzen Radikale durch Rekombination deaktiviert werden.

Die Charakteristika der Kinetik werden im Wesentlichen nicht durch die Initiatormenge beeinflusst. Durch die Konzentrationserhöhung wird nur die Frequenz des An/Aus-Mechanismus beschleunigt. Die daraus resultierenden Folgen auf den Kettenstart bzw. -abbruch werden anhand des Molekulargewichtes der Latices im Folgenden betrachtet. Die Initiatorkonzentration bestimmt das Molekulargewicht des resultierenden Latex. Daher wird die Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilung ( $M_N$ ) gegen die Initiatorkonzentration aufgetragen (Abbildung 3.26). Die Kettenlänge des resultierenden Polymers ist invers proportional zur Wurzel der Initiatormenge. Die Gerade entspricht den Erwartungen ( $M_N \sim \frac{1}{\sqrt{I}}$ ) für eine ideale radikalische Substanzpolymerisation (vgl. Tabelle 2.1).

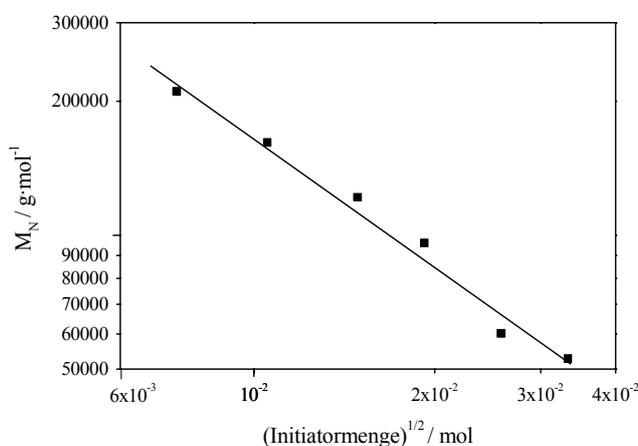


Abbildung 3.26: Das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Initiatormenge.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Da durch eine Erhöhung der Initiatorkonzentration der Radikalfluß ins Teilchen zunimmt, sollte eine Verminderung des Polymerisationsgrades beobachtet werden. Die Beschleunigung des An/Aus-Mechanismus führt zu vermehrten Start- bzw. Abbruchreaktionen der Polymerketten, so daß insgesamt das Molekulargewicht sinkt.

Der Prozentsatz an Initiatorradikalen, die eine Polymerkette starten, kann aus der Gesamtreaktionszeit, dem Molekulargewicht und der Anzahl an Polystyrolketten berechnet werden. Wenn man unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen eine Halbwertszeit des KPS von 230 Minuten (bestimmt in reinem Wasser durch Potentiometrie<sup>114</sup>) zugrunde legt, so starten ungefähr 15 % der Initiatorradikale - unabhängig von der Gesamtinitiatorkonzentration - eine Polymerkette.

Weiterhin ist die in der Literatur<sup>48</sup> beschriebene Verkürzung der Reaktionszeit bei Zusatz von Polystyrol nicht zu beobachten. Es wird dabei ebenfalls ein Latex mit der gleichen Teilchengröße und einer engen Größenverteilung wie bei der Reaktion ohne Polystyrol erhalten (Tabelle 3.13). Die Molmassen der Polymerketten der unterschiedlichen Rezepte unterscheiden sich jedoch erheblich voneinander. Mit zunehmender Menge an eingesetztem PS steigt das Molekulargewicht des entsprechenden Latex. Der zweite Peak der GPC-Messung der Probe mit 10 Gew.-% Polystyrol ( $M_w = 120.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) kann dem Polystyrolzusatz zugeordnet werden.

Tabelle 3.13: Vergleich der Latices mit bzw. ohne PS-Zusatz.

Probe	$d_1$ / nm	$R_t$ / min	$M_w$ / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
ohne PS	123	90	295.400
mit 2 Gew.-% PS	124	85	698.800
mit 10 Gew.-% PS	120	85	870.600 120.100 (zugesetztes PS)

$d_1$  = Teilchendurchmesser,  $R_t$  = Reaktionszeit,  $M_w$  = Molekulargewicht

Obwohl die Gesamtreaktionszeit vom PS-Zusatz unbeeinflusst ist, zeigt der Verlauf der Reaktion in Abbildung 3.27, daß die Kinetik sich doch verändert.

Die Kalorimeterkurve eines Latex ohne PS hat ein kurzes Teilchennukleationsintervall und einen ausgeprägten Gelpeak zum Ende der Reaktion hin. Dagegen weist der mit 2 Gew.-% PS synthetisierte Latex ein deutlich verzögertes Intervall I auf (Abbildung 3.27 a). Ein Maximum in der Wärme flußkurve wird erst zur Mitte der Reaktion hin erreicht, und es ist kein ausgeprägter Gelpeak zu sehen. Der Reaktionsverlauf der Probe mit 10 Gew.-% Polystyrol ist identisch zu dem mit 2 Gew.-%.

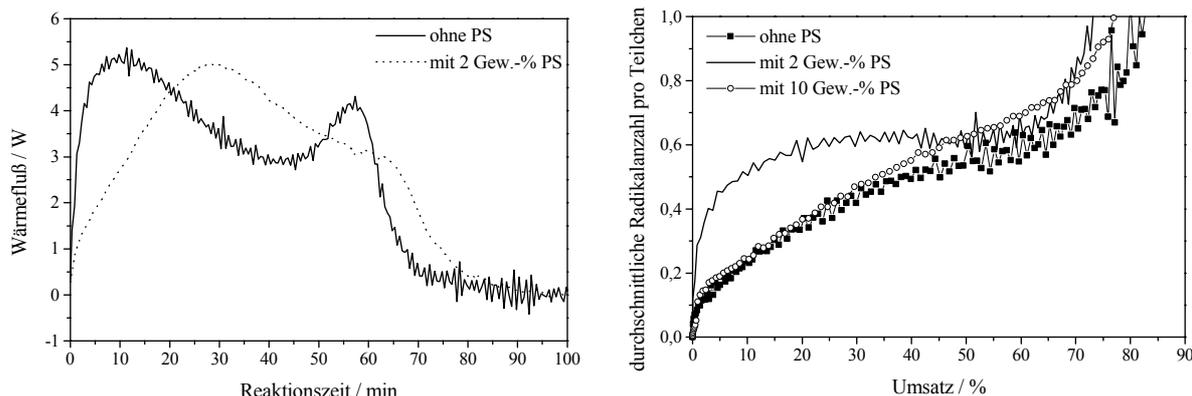


Abbildung 3.27: a) Kalorimeterkurven derselben Reaktion mit bzw. ohne den Zusatz an 2 Gew.-% Polystyrol zur Monomerphase vor der Emulgierung. b) Entwicklung von  $\bar{n}$  während der Polymerisation für die Latices mit 0, 2 und 10 Gew.-% PS.

Die Probe ohne Polystyrol erreicht ihr Radikalgleichgewicht von  $\bar{n} = 0,5$  bereits bei einem Umsatz von 20 % (wie oben bereits diskutiert). Dagegen steigt  $\bar{n}$  in Anwesenheit von 2 Gew.-% PS kontinuierlich und ein Wert von 0,5 wird erst bei einem Umsatz von 60 % erhalten (Abbildung 3.27b). Es gibt keinen Plateaubereich, sondern  $\bar{n}$  nimmt bis zum Gelpeak kontinuierlich zu. Eine Erhöhung der PS-Menge auf 10 Gew.-% hat nur einen geringen Einfluß auf die Entwicklung von  $\bar{n}$ , wie in Abbildung 3.27b bei Zugabe von 10 Gew.-% PS gezeigt wird.

Über die Hintergründe der systematischen Verlängerung von Intervall I kann nur spekuliert werden. Möglicherweise nimmt der Radikalstrom durch die Tropfengrenzfläche wegen der Erhöhung des osmotischen Druckes in den Tröpfchen durch das PS ab. Eine weitere Erklärung könnte die veränderte Grenzflächenenergie der Emulsion mit Polystyrol sein (Abbildung 3.9). Auch dadurch kann der Radikaleintritt behindert sein.

Die gesamte Reaktionszeit hängt im Wesentlichen nur von der Teilchenzahl ab. Je kleiner die Teilchen sind, desto schneller läuft die Polymerisation ab. Wenn die Monomertröpfchen der Polymerisationsort sind und jedes Monomertröpfchen als Minireaktor anzusehen ist, dann führt eine Mehrzahl an Tröpfchen zu einer Zunahme an wachsenden Ketten. Ein beschleunigender Effekt in Bezug auf die Gesamtreaktionszeit kann bei Zugabe eines vorgelösten Polymers auch hier nicht beobachtet werden. Es ist lediglich eine Verzögerung des Intervalls I zu sehen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

#### 3.7 Monomerwahl

In diesem Kapitel soll geklärt werden, wie die Polarität des Monomers den Prozeß der Miniemulgierung bzw. den der Miniemulsionspolymerisation beeinflusst. Neben dem bereits beschriebenen Styrol werden eine Reihe von Acrylaten von unterschiedlicher Polarität eingesetzt: Methylmethacrylat (MMA), Butylacrylat (BA) und Laurylmethacrylat (LMA).

Wie nachfolgend im Detail gezeigt wird, lassen sich andere Monomere grundsätzlich auch als Miniemulsionen formulieren. Es kommt jedoch auf Grund der unterschiedlichen Hydrophobizitäten der Monomere zum Teil zu Abweichungen vom für Styrol gefundenen Mechanismus. So kann z.B. MMA auf Grund seiner ausgeprägten Hydrophilie nicht mit einem wasserlöslichen Initiator als ideale Miniemulsion polymerisiert werden. Parallel zur Tröpfchennukleation tritt durch die in Wasser gelösten MMA-Einheiten auch homogene Nukleation auf. Erst bei der Verwendung eines öllöslichen Initiators erfüllt MMA die erforderlichen Kriterien einer Miniemulsionspolymerisation. Die Polymerisation des stark hydrophoben LMA erfolgt scheinbar ohne Initiator. Dadurch ist ein direkter Vergleich mit Styrol beeinträchtigt.

Weiterhin wird ein direkter Vergleich zwischen den hier vorgestellten Acrylaten und Styrol durch den Wechsel der Substanzklasse erschwert. Im Gegensatz zu Styrol können die anderen Monomere ihre vergleichsweise hydrophilen Acrylateinheiten zur Wasserphase hin orientieren. Deshalb ist ein Vergleich der Hydrophobizität der Oberflächen von Styrol mit den Acrylaten schwierig. Dennoch wird Styrol als Referenzsystem in den nachfolgenden Untersuchungen immer angegeben.

Für den Miniemulsionsprozeß ist die Löslichkeit der verschiedenen Monomere in der kontinuierlichen wäßrigen Phase von entscheidender Bedeutung. Die Wasserlöslichkeit eines Monomers ist proportional zu seiner Polarität.<sup>115</sup> Für die Acrylate nimmt sie in der Reihenfolge LMA < BA < MMA zu, da die Alkylkette, d.h. der hydrophobe Teil, kürzer wird. Mit zunehmender Polarität des Monomers nimmt die Grenzflächenspannung zwischen den Öltröpfchen und Wasser ab. Aus diesem Grund lassen sich hydrophilere Monomere leichter in Wasser emulgieren. Sie benötigen weniger Energie zur Ausbildung einer großen Grenzfläche.

Die zwei Monomere mit extremen Wasserlöslichkeiten sollen insbesondere behandelt werden. MMA ist in dieser Reihe besonders hydrophil, und die Kinetik der Miniemulsionen mit MMA soll weitere Rückschlüsse auf den Mechanismus geben. Ein MMA-Oligomer besteht aus ca. 10 Einheiten<sup>116</sup>, bevor es nicht mehr in Wasser löslich ist, wohingegen Styrol-Oligoradikale nur aus 5 Einheiten<sup>117</sup> zusammengesetzt sind. Im Hinblick auf die

Oligoradikalbildung, die maßgeblich die Dauer von Intervall I diktiert, wird ein kalorimetrischer Lauf mit MMA/KPS untersucht.

LMA ist ein hydrophobes, nahezu wasserunlösliches Monomer. Da die Monomerdiffusion ein essentieller Schritt der konventionellen Emulsionspolymerisation ist, konnte die Emulsionspolymerisation von LMA bisher nur in Gegenwart der Trägersubstanz Cyclodextrin durchgeführt werden.<sup>118</sup> Die Tröpfchennukleation umgeht dieses Problem. Daher ist es möglich, auch mit LMA Miniemulsionslatices herzustellen. Die Untersuchung von BA soll die beiden Extremfälle verknüpfen.

Der Prozeß der Miniemulgierung bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes läßt sich durch eine Trübungsmessung verfolgen. Für die in Abbildung 3.28 dargestellten Experimente bleiben außer der Monomerart alle anderen Parameter unverändert. Die Dauer des Prozesses wird dabei durch ein großes Probenvolumen verlängert (vgl. Kapitel 3.1).

Nach einem steilen Anstieg der Trübung während der ersten zwei Minuten nach Beginn des Ultraschalls erreicht die Kurve ihr Maximum. Wie schon oben beschrieben (vgl. Kapitel 3.1), fällt der Trübungswert dann wieder ab und erreicht anschließend ein Plateau.

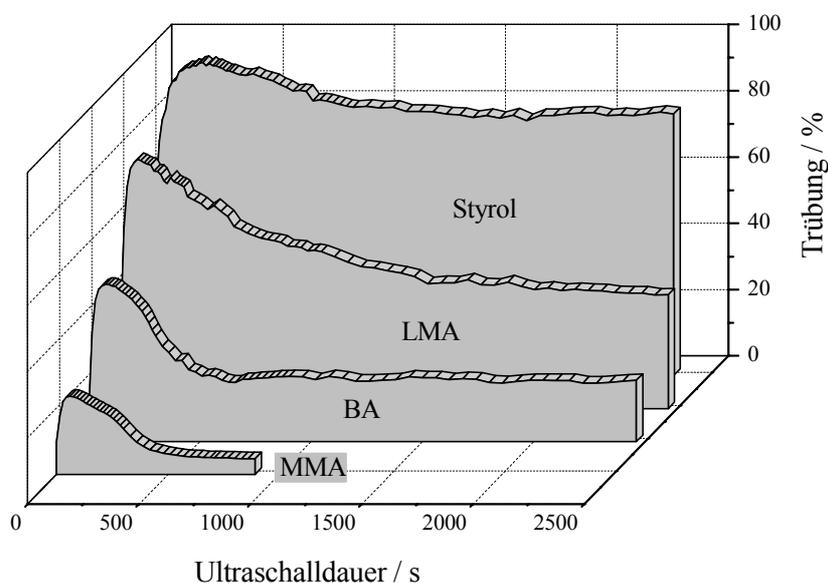


Abbildung 3.28: Verlauf der Trübung von Miniemulsionen unterschiedlicher Monomere in Abhängigkeit von der Ultraschalldauer. Die Emulgierbarkeit erfordert mit zunehmender Löslichkeit der Monomere zunehmend weniger Energie. Das Kurvenmaximum ist eine Folge der Meßtechnik (Wellenlänge des Sensors: 880 nm).

Die Kurven zeigen für alle untersuchten Systeme einen ähnlichen Verlauf. Mit zunehmender Hydrophilie des Monomers wird der Plateauwert, d.h. der stationäre Zustand, früher erreicht (LMA > Styrol > BA > MMA). Der LMA-Ansatz muß über 1500 Sekunden

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

bei voller Leistung homogenisiert werden, damit sich die minimale Teilchengröße einstellt. Dagegen stellt sich beim BA-Ansatz der stationäre Zustand bereits nach 800 Sekunden ein. MMA-Emulsionen benötigen bei gleicher Ansatzgröße nur noch 500 Sekunden bis zum Erreichen des Plateauwertes. Wie in Kapitel 3.1 bereits diskutiert, wird der stationäre Zustand beim Styrol-Ansatz nach 1000 Sekunden erreicht. Analog zum Einsetzen des Plateauwertes fällt die Trübung vom Maximum zum Gleichgewichtszustand mit abnehmender Hydrophilie der Monomere weniger steil ab. Das bedeutet, daß für hydrophile Monomere der Energieeintrag bis zum stationären Zustand wesentlich geringer ist.

Mit zunehmender Hydrophilie wird der Unterschied der Grenzflächenspannung von Monomer zu Wasser geringer. Außerdem ähneln die Brechungsindices zunehmend dem von Wasser, so daß die Trübung nicht mehr so hohe Werte erreicht.<sup>119</sup> Die geringe Grenzflächenspannung führt bei MMA dazu, daß sich dieses Monomer auch tensidfrei miniemulgieren läßt. Die hohe Polarität begünstigt die Selbststabilisierung auf Grund der Orientierung der polaren Gruppen zur Wassergrenzfläche.

Um die Auswirkung der unterschiedlichen Monomere auf die Teilchengröße zu bestimmen, werden verschiedene Latices auf identische Weise hergestellt. Für alle Emulsionen wird bei der Präparation eine konstante Ultraschallintensität und –dauer eingehalten. Diese wird so gewählt, daß sich die Tröpfchen jeweils im stationären Zustand befinden. Die Latices werden mit dem wasserlöslichen Initiator KPS auspolymerisiert. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

*Tabelle 3.14: Vergleich von Latices verschiedener Monomere, welche mit einem wasserlöslichen Initiator (KPS) gestartet werden. Die Miniemulsionen werden aus 6 g Monomer, 250 mg Hexadekan, 72 mg SDS und 24 g Wasser hergestellt.*

Monomer	$d_I / \text{nm}$	$\gamma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$A_{\text{Tensid}} / \text{nm}^2$
MMA	155	60	1,62
EMA*	87	52	3,01
Styrol	88	54	3,24
BA	112	50	2,47
BMA*	76	58	3,73
LMA	196	56	1,62

\*BMA = Butylmethacrylat, EMA = Ethylmethacrylat  
 $d_I$  = Teilchendurchmesser,  $\gamma$  = Oberflächenspannung

Die Teilchengrößen der Latices sind nicht einheitlich. Die Werte für LMA (196 nm) und MMA (155 nm) sind gegenüber den anderen Werten besonders groß. Die

Oberflächenspannung aller Latices bewegen sich in einem engen Rahmen zwischen 50 und 60 mN·m<sup>-1</sup>. Der Oberflächenbedarf pro SDS-Molekül, d.h. die Fläche, die von einem Tensidmolekül stabilisiert wird, sollte mit zunehmender Differenz der Wasser/Monomer-Grenzflächenspannung abnehmen. Eine Zuordnung der Werte für  $A_{\text{Tensid}}$  ist mit den Daten der Monomere aus Tabelle 3.14 nicht möglich. Eine Ursache könnte eine monomerabhängige SO<sub>4</sub>-Endgruppenverteilung auf der entsprechenden Latexoberfläche sein, welche die SDS-Adsorption beeinflusst.

Die Hydrophobizität von LMA liegt deutlich höher als die der anderen hier eingesetzten Acrylate. Für die erhöhte Teilchengröße dieses Latex im Vergleich zu den anderen Latices sollen drei Erklärungsmöglichkeiten diskutiert werden: Zum einen ist denkbar, daß LMA auf Grund seiner Hydrophobizität eine dichtere Tensidschicht auf den Teilchen benötigt. Dies kann nur erreicht werden, wenn die Gesamtoberfläche gering ist. Unterstützt wird diese These durch den niedrigen  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert von 1,62 nm<sup>2</sup>.

Die Oligoradikalbildung des wasserlöslichen Initiators KPS ist, wegen der wenigen LMA-Moleküle in der kontinuierlichen Phase, stark behindert. Aus diesem Grund erscheint eine Miniemulsionspolymerisation des LMA mit KPS nicht möglich. Die Werte aus Tabelle 3.14 zeigen jedoch, daß eine Reaktion stattfindet, da Teilchen gebildet werden und ein Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% nach der Polymerisation ermittelt wird. Der unten diskutierte stark verzögerte Polymerisationsstart würde der Emulsion Gelegenheit zum Altern durch Kollisionseffekte geben.

Die Bestimmung der Oberflächenladungsdichte ergibt keine starke Abhängigkeit der Oberflächenladung von der Tensidmenge (Tabelle 3.15). Die ermittelten Werte sind sehr niedrig. Obwohl das Flottenverhältnis um das achtfache erhöht ist, bewegen sich die Werte der Oberflächenladung nur zwischen 3,28 und 5,00 µC·cm<sup>-2</sup>. Der  $A_{\text{Tensid}}$ -Wert der Latices mit einem Flottenverhältnis von 0,012 bzw. 0,025 halbiert sich, aber die Oberflächenladung sinkt nur leicht ab. Da die Oberflächenladung effektiv geringer als erwartet ist, scheinen die Tenside nicht auf der Oberfläche wirksam zu sein. Eine dritte Interpretation wäre daher ein möglicher Einschluß der Tenside im Latexteilchen, so daß sie nicht durch die Messung der Ladungsdichte erfaßt werden können. Zur Stabilisierung kleiner Teilchen läge somit keine ausreichende Tensidmenge vor.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Tabelle 3.15: Eigenschaften der mit verschiedenen SDS-Mengen synthetisierten LMA-Latices. Als Initiator wird V59 eingesetzt.

S	$d_1$ / nm	$A_{\text{Tensid}}$ / nm <sup>2</sup>	Oberflächenladung / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0,003	239	4,79	3,28
0,012	168	1,90	5,00
0,025	150	1,02	4,52

S = Flottenverhältnis,  $d_1$  = Teilchendurchmesser,  $A_{\text{Tensid}}$  = Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül

Im Gegensatz dazu ist MMA das hydrophilste Monomer aus dieser Reihe. Durch die hohe Wasserlöslichkeit kann es zu einer Überlagerung der Miniemulsionspolymerisation mit der homogenen Nukleation kommen. Dafür spricht die hohe Polydispersität des Latex. Normalerweise bilden sich bei der homogenen Nukleation kleinere Teilchen als bei der Tröpfchennukleation. Zu ihrer Stabilisierung müßten Tenside von der Tröpfchenoberfläche desorbieren, was zu einer Destabilisierung der durch Ultraschall gebildeten Tröpfchen führen würde. Auf Grund der Hydrophilie des MMA-Monomers ist das Tensidgleichgewicht vermutlich von Anfang an recht ungünstig, so daß die Adsorption der Tensidketten auf den Tröpfchen nicht unterstützt wird. Die zu Beginn der Polymerisation kritisch-stabilisierten Tröpfchen würden durch den Verlust ihrer Tensidschicht zunehmend instabil werden, und somit fände sich im Latex eine Population sehr großer Teilchen. Diese Interpretation wird durch die abnehmende Polydispersität der Proben, die mit geringerer Tensidmenge synthetisiert werden, gestützt. Die homogene Nukleation wird zurückgedrängt, da nicht mehr genug Tensid zur Stabilisierung der Oligomere zur Verfügung steht. Daher bilden sich aus den Oligomeren keine separaten Teilchen.

Während der Polymerisation des MMA-Latex aus Tabelle 3.14 werden Oligomere gebildet, die grenzflächenaktiv wirken können.<sup>120</sup> Solche Oligomere konnten im Permeat nach der Dialyse mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch ihre amphiphilen Eigenschaften können diese Oligomere die Latexcharakteristika, wie z.B. die Teilchengröße oder die Oberflächenspannung, beeinflussen.

Der mit KPS initiierte MMA-Latex weicht wegen der parallel auftretenden homogenen Nukleation vom Miniemulsionsmechanismus ab. Die Polymerisationen der anderen Monomere laufen hauptsächlich über den Tröpfchennukleationsmechanismus ab. Möglicherweise führen Sulfatendgruppen an den Polymerketten, die mit den SDS-Molekülen der Grenzschicht in unvorhersehbarer Weise wechselwirken, zu den uneindeutigen Werten des Oberflächenbedarfs eines Tensidmoleküls.

Um diese Probleme zu umgehen, werden die Polymerisationen mit dem öllöslichen Initiator V59 wiederholt. Dies ist auf Grund des Tröpfchennukleationsmechanismus möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.16 zusammengefaßt. Da der Initiator V59 ausschließlich in der Monomerphase löslich ist, erfolgt die Teilchenbildung nur innerhalb der Tröpfchen über Tröpfchennukleation. Die homogene Nukleation kann mit diesem Initiator ausgeschlossen werden, so daß auch für den MMA-Latex für Miniemulsionen charakteristische Werte erhalten werden.

Mit Ausnahme des Wertes für LMA liegen die resultierenden Teilchengrößen der Latices alle im Bereich um ca. 90 nm. Die Teilchengröße des MMA-Latex liegt - wie erwartet - im Bereich der anderen Monomere. Bei LMA hat die Wahl des Initiators keinen signifikanten Einfluß auf die Teilchengröße, denn der Latex hat eine Größe von 211 nm und liegt damit wieder weit außerhalb des Bereiches der anderen Latices. Auch mit V59 können alle drei oben angeführten Interpretationsmöglichkeiten zutreffen. Wie aus den Kinetikmessungen in Abbildung 3.30 hervorgeht, ist der Polymerisationsstart auch mit V59 verzögert.

*Tabelle 3.16: Vergleich von Latices unterschiedlicher Monomere, gestartet mit einem öllöslichen Initiator (V59). Die Miniemulsionen werden aus 6 g Monomer, 250 mg Hexadekan, 72 mg SDS und 24 g Wasser hergestellt.*

Monomer	Durchmesser / nm	$\gamma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$A_{\text{Tensid}} / \text{nm}^2$
MMA	83	52	3,03
EMA*	83	51	3,16
Styrol	84	64	3,40
BA	99	47	2,80
BMA*	93	56	3,05
LMA	211	52	1,51

\*BMA = Butylmethacrylat, EMA = Ethylmethacrylat

Obwohl die Verwendung des öllöslichen Initiators V59 eine Miniemulsionspolymerisation von MMA ermöglicht, können die  $A_{\text{Tensid}}$ -Werte weiterhin nicht der Hydrophilie der Monomere zugeordnet werden. Eine genaue Interpretation dieser Ergebnisse bedarf weiterer Untersuchungen.

Im Folgenden wird untersucht, wie die Tensidmenge die Teilchengrößen der verschiedenen Latices beeinflusst (Abbildung 3.29). Als Initiator wird V59 eingesetzt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

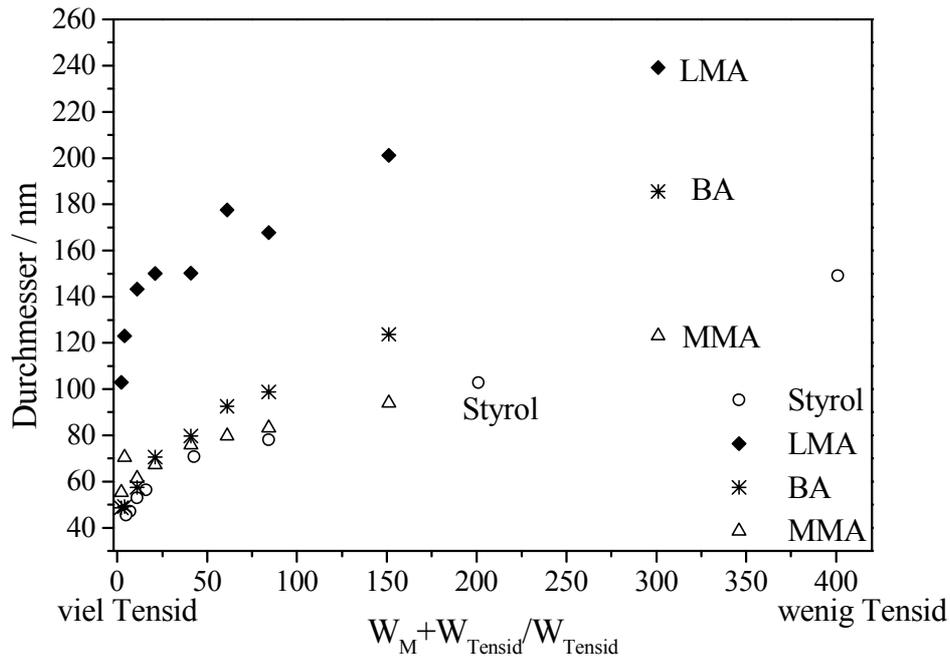


Abbildung 3.29: Entwicklung der Teilchengrößen in Abhängigkeit vom inversen SDS-Gehalt für verschiedene Monomere. Man beachte, daß die Tensidmenge von rechts nach links ansteigt.

Bei vergleichbarem Tensidgehalt sind die Teilchen eines LMA-Latex größer als die eines BA-Latex, welche wiederum größer sind als die eines MMA-Latex. Diese Abhängigkeit ist für größere Teilchen, die mit weniger Tensid, d.h. insgesamt geringerer Oberflächenbedeckung, erhalten werden, stärker ausgeprägt. Das ist verständlich, weil sich die Grenzflächenspannung zwischen Tröpfchen und kontinuierlicher Phase durch die Tensidadsorption angleicht. Wenn die Grenzflächenspannung zwischen Monomer und Wasserphase hoch ist, so kann dieser Effekt durch eine erhöhte Tensidadsorption, d.h. durch Erniedrigung der Grenzflächenspannung, ausbalanciert werden. Dies ist bei den BA-Latices zu beobachten, deren Teilchengrößen sich ab einem inversen Tensidgehalt ( $\frac{W_M + W_{Tensid}}{W_{Tensid}}$  - Verhältnis) von etwa 70 (das entspricht ca. 85 mg SDS auf 6 g Monomer) kaum noch von den Teilchengrößen der MMA- und Styrol-Latices unterscheiden.

Der Trend zu kleineren Teilchendurchmessern läßt sich für die Acrylate mit der abnehmenden Grenzflächenspannung zwischen der Ölphase und der Wasserphase in der Reihenfolge LMA > BA > MMA erklären. Die Tröpfchengrößen werden vermutlich allein durch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen bestimmt.

Auch die Zugabe einer hohen Tensidkonzentration führt nicht zu einer Annäherung der Teilchengrößen der LMA-Latices an die der anderen Latices. Dieser Befund läßt die

Erklärung einer dichteren Tensidschicht für LMA-Latices unwahrscheinlich erscheinen. Denn selbst bei hohen Tensidkonzentrationen findet kein Ausgleich der Teilchengrößen statt.

Nachfolgend werden die beiden Sonderfälle LMA und MMA anhand von kalorimetrischen Messungen diskutiert. Die oben getroffenen Interpretationen werden überprüft.

Wie bereits erwähnt, sollte die Polymerisation des LMA-Monomers mit einem wasserlöslichen Initiator (KPS) auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit nicht stattfinden. Obwohl die Oligoradikalbildung wegen der wenigen LMA-Monomere in der kontinuierlichen Phase stark behindert ist, zeigen die Werte aus Tabelle 3.14, daß es dennoch zu einer Polymerisation mit KPS kommt. Tatsächlich ist eine Polymerisation von LMA auch ohne Initiator möglich und führt zu einem vollständigen Umsatz.

Eine ausschließliche thermische Initiierung ist zweifelsfrei bislang nur für Styrol bekannt. Für alle anderen „Initiator-freien“ Reaktionen erfolgt der Reaktionsstart meist durch eine Verunreinigung.<sup>121</sup> Die beobachteten Effekte der verzögerten Initiierung sollten nicht auf Verunreinigungen des Monomers zurückzuführen sein, da alle Ergebnisse sowohl mit dem über basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gesäulten wie auch mit dem destillierten LMA reproduziert werden konnten. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine Initiierung durch Sauerstoffradikale und daraus resultierende Peroxide, stattfindet. Eine genaue Zuordnung der Ergebnisse bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Kinetiken der Reaktionen mit den beiden Initiatoren sind in Abbildung 3.30 dargestellt.

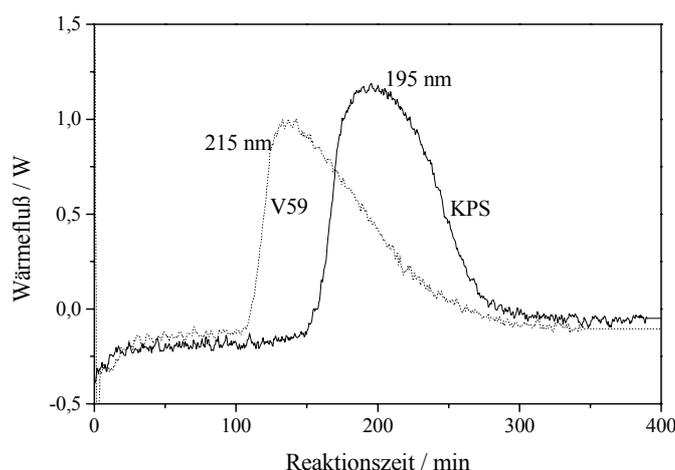


Abbildung 3.30: Kinetiken der mit KPS (70° C) bzw. V59 (70° C) gestarteten LMA-Latices. Beide Meßkurven zeigen deutliche Abweichungen vom Verlauf einer typischen Miniemulsionspolymerisation (vgl. Abbildung 3.18). Sie weisen eine Induktionszeit von mehr als 1,5 Stunden auf, bevor die Polymerisation einsetzt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Kinetikverläufe weisen keine Ähnlichkeiten mit den in Kapitel 3.6 beschriebenen Kurven für Styrol-Miniemulsionspolymerisationen auf. Beide Kurven zeigen eine Induktionszeit von mehr als 1,5 Stunden. Die Reaktion mit V59 startet nach 100 Minuten und somit früher als die Reaktion mit KPS, die erst nach 150 Minuten einsetzt. Die scheinbar ohne Initiator erfolgende Polymerisation würde durch das in der Wasserphase vorliegende KPS nicht beeinflusst werden. Aber das in der Monomerphase vorliegende V59 könnte zur Beschleunigung der Reaktion beitragen.

Gegen eine Reaktionsbeschleunigung mit V59 sprechen die ermittelten Molekulargewichte der beiden Latices, die in beiden Fällen bei  $460.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegen. Wenn durch V59 zusätzlich Polymerketten gestartet werden würden, so müßte das Molekulargewicht geringer sein.

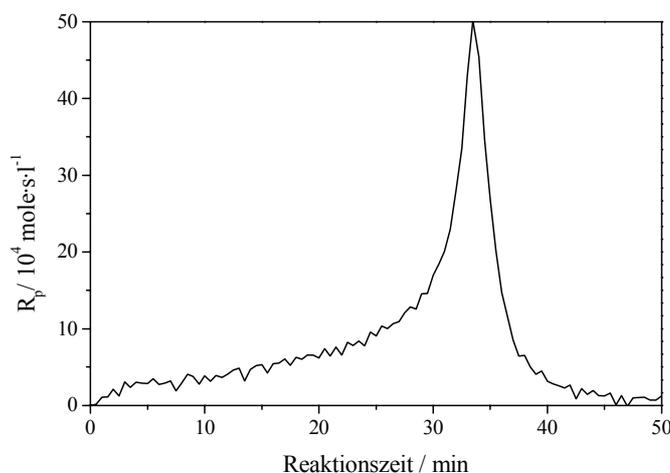
Da keine Radikale von außen in die Tröpfchen eindringen können, findet kein An/Aus-Mechanismus durch Radikaleintritt in die Teilchen statt. Dies spiegelt sich auch in der Entwicklung der durchschnittlichen Radikalanzahl pro Teilchen  $\bar{n}$  wider. Anders als bei Styrol-Miniemulsionen steigt  $\bar{n}$  nach der langen Verzögerungszeit explosionsartig an. Die Polymerisation setzt im gesamten Tröpfchen spontan ein. Da die Tröpfchen groß sind, können mehrere Radikale an unterschiedlichen Stellen gleichzeitig existieren.<sup>91</sup> Anscheinend muß für die Radikalbildung bei LMA ein Grenzwert überwunden werden. Die großen Teilchen erschweren die Rekombination, so daß die Reaktion simultan an vielen Orten - ohne abzurechnen - stattfinden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw.  $\bar{n}$  nimmt erst bei Verarmung an Monomer wieder ab.

Wie bei den Styrol-Miniemulsionen ist die Reaktionsdauer von der Teilchengröße abhängig. Die Polymerisation mit V59 dauert ca. 190 Minuten und führt zu einem Latexdurchmesser von 215 nm. Dagegen ist die mit KPS initiierte Reaktion nach 165 Minuten bei einem Latexdurchmesser von 195 nm abgeschlossen.

Wie bereits angedeutet, nimmt MMA ebenfalls eine Sonderstellung ein. Dies ist auf die Hydrophilie und die damit erhöhte Löslichkeit der Monomere in der kontinuierlichen Phase zurückzuführen.

Der in Tabelle 3.14 und Tabelle 3.16 gezeigte Unterschied der Teilchendurchmesser bei Verwendung eines wasserlöslichen (155 nm, KPS) bzw. öllöslichen (83 nm, V59) Initiators liegt an der Überlagerung von zwei Nukleationsmechanismen. Im Fall der Initiation mit KPS findet die Teilchennukleation nicht ausschließlich in den Monomertröpfchen statt, sondern es kommt zudem zur homogenen Nukleation von Ketten in der kontinuierlichen Phase. Diese aggregieren und bilden durch diese Zweitnukleation dann weitere Teilchen.

Unterstützt wird diese These durch die erhöhte Polydispersität des KPS-Latex gegenüber dem V59-Latex. *Saethre et al.*<sup>65</sup> schreiben dieses für sehr wasserlösliche Monomere typische Phänomen der Zweitnukleation am Beispiel des Systems Polyvinylchlorid zu. Eine mit KPS gestartete MMA-Miniemulsion ist daher keine ideale Miniemulsionspolymerisation. Deshalb weist auch die in Abbildung 3.31 dargestellte Kinetik keine Ähnlichkeiten zu der für eine Miniemulsionspolymerisation typischen Kinetik auf. Daher gilt auch aus kalorimetrischer Sicht folgende Behauptung: Eine MMA-Miniemulsion kann nicht mit KPS in einem Miniemulsionsmechanismus polymerisiert werden.



*Abbildung 3.31: Kinetik einer mit KPS gestarteten MMA-Miniemulsion. Es ist die Reaktionsrate  $R_p$  gegen die Reaktionszeit dargestellt. Der Verlauf weist nicht die für Miniemulsionen typischen Merkmale auf.*

Wegen der hohen Wasserlöslichkeit gibt es immer auch eine Überlagerung mit der homogenen Nukleation. Die großen Teilchen des KPS-Latex sind vermutlich wie oben beschrieben, Produkte einer Destabilisierung. Diese tritt durch die zunehmende Desorption von Tensidmolekülen von der Tröpfchenoberfläche auf. Auf diese Weise werden die durch Zweitnukleation gebildeten kleineren Teilchen stabilisiert.

Im Gegensatz dazu weist die Kinetik der Polymerisation mit dem öllöslichen Initiator eine für Miniemulsionen typische Kinetik auf (Abbildung 3.32).

Die Reaktion zeigt eine sehr gestauchte Kinetik und läuft bei einer Teilchengröße von 83 nm innerhalb von 20 Minuten ab. Die Kurve kann in die bekannten Intervalle I, III und IV aufgeteilt werden. Intervall I ist nach ca. drei Minuten abgeschlossen und auch Intervall IIIa, welches gut am Wendepunkt der  $\bar{n}$ -Kurve erkannt werden kann, ist mit einer Dauer von ca. zwei Minuten sehr kurz. Teilweise wird es bereits durch den einsetzenden Gelpeak überlagert. Ein stark ausgeprägter Gelpeak schließt dann die Reaktion ab (Intervall IV).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

*Norrish* und *Smith*<sup>26</sup> begründen den starken Gelpeak mit der eingeschränkten Flexibilität der Polymethylmethacrylat-Ketten. Durch die reduzierte Mobilität der Kettenenden wird die Rekombination stark behindert. Der  $\bar{n}$ -Wert ist im Vergleich zu Styrol-Werten gering. Dies könnte auf eine durch die hohe Wasserlöslichkeit von MMA begünstigte Desorption von Oligoradikalen zurückzuführen sein.

Der Prozeß der Miniemulgierung ist bedingt auf unterschiedliche Monomere übertragbar. Es müssen jedoch Effekte, wie z.B. die homogene Nukleation auf Grund der unterschiedlichen Wasserlöslichkeit bzw. der Hydrophobizität der Monomere in Betracht gezogen werden.

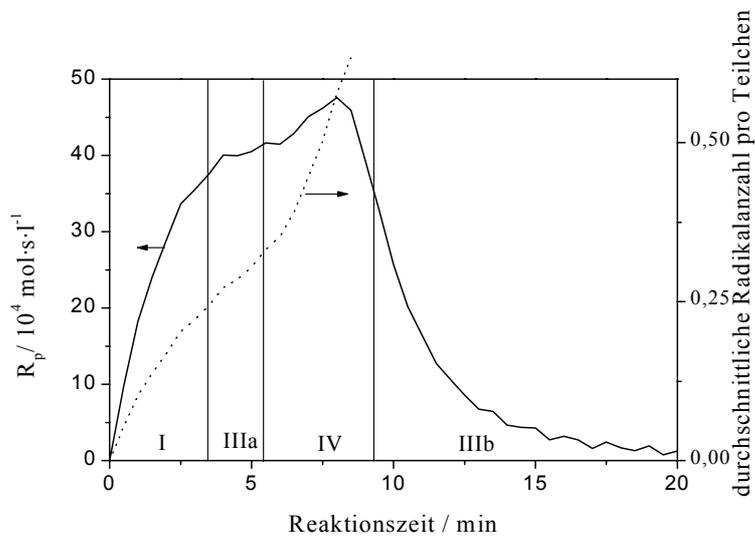


Abbildung 3.32: Kinetik einer mit V59 gestarteten MMA-Miniemulsion. Es sind sowohl die Reaktionsrate  $R_p$  als auch die durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen  $\bar{n}$  gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Konzepte zum Verständnis des Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation vorgestellt.

In Abhängigkeit von der Tensidmenge (vgl. Kapitel 3.3.1) und der Art der Tenside war es möglich, Latices im Größenbereich von ca. 30 bis 550 nm herzustellen. Es konnte gezeigt werden, daß eine große Anzahl an Tensiden eingesetzt werden kann (vgl. Kapitel 3.3.3). Durch die Verwendung des kationischen Tensides Cetyltrimethylammonium Bromid (CTAB) konnten kationische Latices hergestellt werden, die zum Beispiel für Beschichtungen negativ geladener Oberflächen (z.B. der von Pigmenten) von Bedeutung sein können. Das nicht-ionische Tensid Lutensol AT50 ermöglichte die Synthese von ausschließlich sterisch stabilisierten Latices, und auch die Synthese mit polymeren Tensiden führte zum Erfolg. Polymere Stabilisatoren haben den Vorteil, daß bei der Filmbildung kein Ausbluten von Tensid auftritt, was zu einer Herabsetzung der Filmqualität führt. Alle Latices besitzen eine unvollständig mit Tensid bedeckte Teilchenoberfläche, und es konnte gezeigt werden, daß in Miniemulsionen Tenside wesentlich effizienter genutzt werden als in Mikroemulsionen. Neben den gemessenen experimentellen Werten für die Oberflächenbedeckung konnte auch ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und dem Oberflächenbedarf für ein Tensidmolekül hergeleitet werden (vgl. Kapitel 3.3.2).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß Miniemulsionen im stationären Zustand ein System mit „kritischer Stabilität“ sind. Die eingestellte Tröpfchengröße ist dabei ein Produkt aus den Ratengleichungen von Tröpfchenspaltung durch Ultraschall und Fusion durch Kollision. Wie gezeigt wurde, ist die Tröpfchengröße weiterhin abhängig von der Tensidmenge und dem Energieeintrag (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.1). Die Wirkungsweise einer der Emulsion zugesetzten, hydrophoben Substanz („Hydrophob“) ist in dieser Arbeit auf eine weitgehende Unterdrückung der Monomerdiffusion (*Ostwald-Reifung*) zurückgeführt worden. Außerdem wurde festgestellt, daß das Tröpfchenwachstum durch Kollision von der Differenz zwischen dem osmotischen und dem *Laplace*-Druck abhängt (vgl. Kapitel 3.5). Eine kolloidale Langzeitstabilität der Miniemulsion konnte durch die Zugabe einer zweiten Tensiddosis nach dem Dispergierprozeß („Poststabilisierung“) erreicht werden (vgl. Kapitel 3.4.1). Es wurde geklärt, daß die Hydrophobmenge direkt nach der Miniemulgierung keinen Einfluß auf die Teilchengröße hat. Dies erlaubte den Schluß, daß nicht die absolute Menge, sondern nur die Anwesenheit dieses Reagenzes für die Einstellung der Tröpfchengröße entscheidend ist (vgl. Kapitel 3.4.2).

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

---

SANS-Experimente konnten zeigen, daß die Größen der Miniemulsionströpfchen nahezu identisch mit denen der fertigen Latexpartikel sind (vgl. Kapitel 3.2). Durch Zugabe von Polystyrol wurde weder die Größe noch die Struktur der Latexteilchen beeinflusst. Das Hydrophob war homogen in den Tröpfchen verteilt und wies keinerlei grenzflächenaktive Eigenschaften auf. Die Messung der Leitfähigkeit lieferte weitere Indizien für die nahezu identischen Größen der Tröpfchen und Teilchen vor bzw. nach der Polymerisation.

Durch die kalorimetrischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsrate lediglich durch die Teilchengröße beeinflusst wird (vgl. Kapitel 3.6). Dies bestätigte, daß eine Miniemulsion im Wesentlichen durch Tröpfchenukreation gestartet wird. Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit können Miniemulsionströpfchen daher als unabhängig voneinander vorliegende Nanoreaktoren betrachtet werden.

Die für Styrol gefundenen Gesetzmäßigkeiten waren mit Einschränkungen auf andere Monomere übertragbar (vgl. Kapitel 3.7). Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit einem wasserlöslichen Initiator wurde gefunden, daß die Tröpfchenukreation auf Grund der Wasserlöslichkeit des Monomers durch homogene Nukleation überlagert wird. In diesem Fall kann nicht mehr von einem idealen Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation ausgegangen werden. In Miniemulsion war die Polymerisation des hydrophoben Monomers Laurylmethacrylat erstmals möglich. Dies war auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit des Monomers bislang in der Emulsionspolymerisation nicht möglich.

Weiteren Aufschluß über den Mechanismus könnten z.B. ESR-Messungen<sup>122</sup> (ESR = electron spin resonance) geben. Man hätte so direkten Zugang zu der Radikalzahl in der Probe und den Tröpfchen und könnte die oben gemachten Berechnungen durch weitere Meßdaten bestätigen. Eine eindeutige Differenzierung zwischen der Reifung der Emulsionen durch *Ostwald*-Reifung und Koaleszenz kann mit Fluoreszenzmessungen in Anlehnung an die von *Rharbi et al.*<sup>123</sup> gemachten Untersuchungen für Mizellen getroffen werden. Genauere Stabilitätsbetrachtungen der Miniemulsionen in Abhängigkeit von den eingesetzten hydrophoben Reagenzien bzw. ihrer Menge können mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifugation erreicht werden. Für ein besseres Verständnis des Initiierungsmechanismus von LMA sind weiterführende Untersuchungen notwendig. Auch die Oberflächeneigenschaften der Acrylat-Latices bedürfen einer weiteren Betrachtung.

---

## 5. Methoden

### 5.1 Synthese

Für die Präparation der Miniemulsion wurden 6 g Monomer und 250 mg Hexadekan als Hydrophob gemischt und mit einer Lösung des Tensides (Mengenangaben sind in den jeweiligen Tabellen aufgeführt) in 24 g Wasser versetzt.

Als anionisches Tensid wurde Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt. Zur Herstellung der kationischen Latices wurde entweder Cetyltrimethylammonium Bromid (CTAB) oder das Gegenionen-modifizierte Gemini-Tensid Cetyltrimethylammonium Tartrat (CTMA<sub>2</sub>-Tartrat) verwendet. Das CTMA<sub>2</sub>-Tartrat ist durch Austausch des Chlorides von CTMA-Cl durch das Gegenion Tartrat mittels eines Extraktionsprozesses synthetisiert worden.<sup>124</sup> Das nicht-ionische Tensid Lutensol AT50 ist ein Polyethylenoxid-hexadexylether mit einer Ethylenoxid-Blocklänge von etwa 50 Einheiten. Das Blockcopolymer SE3030 (Th. Goldschmidt AG) besteht aus einem Polystyrolblock und einem Polyethylenoxidblock mit jeweils einer molekularen Masse von ca. 3.000 g·mol<sup>-1</sup>.

Die Emulgierung wurde durch 120 Sekunden Ultraschall bis zum stationären Zustand bei einer Amplitude von 90 % des Branson Sonifier W450 Digital erreicht. Um das Einsetzen der Polymerisation durch Aufheizen der Probe zu verhindern, wurde die Mischung während des Dispergierprozesses eisgekühlt. Für die Polymerisation aus der Wasserphase wurde die Emulsion mit einer wässrigen Lösung des Initiators versetzt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Die mit dem anionischen (SDS) bzw. den nicht-ionischen Tensiden (Lutensol AT 50, SE3030) hergestellten Emulsionen wurden mit 120 mg Kaliumperoxodisulfat (KPS) bei 70° C gestartet; die mit den kationischen Tensiden (CTAB, CTMA<sub>2</sub>-Tartrat) mit 150 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50) bei 70°C.

Im Fall des Startes aus der Monomerphase wurden die öllöslichen Initiatoren vor dem Emulgierschritt zu der Ölphase zugegeben. Es wurden jeweils 150 mg 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) bzw. 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) eingesetzt und bei 68° C bzw. 70° C polymerisiert.

Für die mit einem Polymer versetzten Proben, wurden 120 mg (2 Gew.-%) eines anionisch hergestellten Polystyrols ( $M_w = 120.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) in der Monomerphase vor dem Ultraschall gelöst.

Die Dichte der Polymere, die für die Berechnung der  $A_{\text{Tensid}}$ -Werte zugrunde gelegt wurden, sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

## 5. Methoden

---

Tabelle 5.1: Dichten der Polymere für die Berechnung der  $A_{Tensid}$ -Werte.

Monomer	$\rho_{\text{Polymer}} / \text{g}\cdot\text{cm}^3$
MMA	1,190 <sup>88</sup>
EMA	1,140
Styrol	1,048 <sup>88</sup>
BA	1,080 <sup>125</sup>
BMA	1,055 <sup>125</sup>
LMA	0,940 <sup>126</sup>

### 5.2 Lichtstreuung (DLS)

Die Teilchengröße wurde mit einem Nicomp particle sizer (Model 370, PSS Santa Barbara, USA) bei einem feststehenden Streuwinkel von 90 ° bestimmt. Das verwendete Modell arbeitete mit 64 Korrelatorkanälen und ist mit einem He-Ne-Laser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) ausgestattet.

### 5.3 Feststoffgehaltsbestimmung

Durch Trocknung einer eingewogenen Menge eines Latex wurde der Polymergehalt der Probe gravimetrisch bestimmt.

### 5.4 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC bestand aus drei 8x300 mm SDV Säulen mit einer Porengröße von  $10^6$ ,  $10^5$  und  $10^3 \text{ \AA}$  und einer Korngröße von  $5 \mu\text{m}$  der Firma PSS, Mainz. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards im Molekulargewichtsbereich von 600 bis  $2 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Fließrate betrug  $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  und die Temperatur lag bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Detektiert wurde mit einem interferometrischen Refraktometer Optilab 903, Wyatt Technology und einem UV-Spektrometer Spectra System UV1000 ( $\lambda = 260 \text{ nm}$ ) (beide von Thermo Separation Products). Das Laufmittel Tetrahydrofuran wurde nicht weiter behandelt. Die Probenkonzentrationen betragen  $1,5$  bis  $1,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 5.5 Oberflächenspannungsmessung

Alle Oberflächenspannungsmessungen wurden mit einem K12 Prozessor-Tensiometer von Krüss mittels der *DuNöuy*-Ring Methode ausgeführt. Die Temperatur wurde konstant bei  $25^\circ\text{C}$  gehalten. Der Radius des Pt-Ir-Ringes RI12 beträgt  $9,545 \text{ mm}$ , und der Draht hat einen

Radius von 0,185 mm. Jede Messung wurde zehnfach wiederholt, und die Werte wurden nach der Methode von *Zuidema* und *Waters*<sup>127</sup> korrigiert.

Die Titrations der Partikeloberflächen wurden durch Oberflächenspannungsmessungen des Latex nach sukzessiver Zugabe von 0,2 ml einer 12 g·l<sup>-1</sup> Lösung des entsprechenden Tensides zu 40 ml des Latex durchgeführt. Nach jeder Zugabe wurde der Latex für 60 Sekunden gerührt, bevor die Oberflächenspannung erneut bestimmt wurde.

### 5.6 Bestimmung der Oberflächenladungsdichte

Die Oberflächenladungsdichten wurden mit einem Particle Charge Detektor PCD 02, Müttek mit angeschlossenem Titriergerät Titrino (702 SM Titrino) bestimmt. Als Titriermedium diente eine 0,1 mM kationische Poly-DADMAC-Lösung für negativ bzw. eine 0,1 mM Kalium-polyvinylsulfat-Lösung für positiv geladene Latices. Aus der Ausgleichsgeraden der Einzelmessungen bei verschiedenen Konzentrationen (ca. 0,1 bis 5 %) wurde die Ladungsdichte berechnet.

### 5.7 Trübungsmessung

Für dieses Experiment wurde ein Ansatz mit 10 % Feststoffgehalt gewählt. 30 g Monomer mit 1,25 g Hexadekan wurden zu einer Lösung aus 360 mg SDS in 270 g Wasser gegeben.

Die Trübungsmessungen wurden mit einem Process Turbiditymeter (FSC 402, Mettler Toledo, Schweiz) mit einem Detektor für hohe Trübungswerte durchgeführt. Die Wellenlänge lag bei 880 nm.

### 5.8 Leitfähigkeitsmessung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde ein CDM92 Conductivity Meter mit einer Beta Sensor Conductivity Zelle eingesetzt.

### 5.9 Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS)

#### *Probenpräparation*

1 g Styrol-d<sub>8</sub> und 40 mg Hexadekan wurden gemischt und zu einer Lösung aus 12 mg SDS in 4 ml D<sub>2</sub>O gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die Emulsion für 25 Sekunden auf Stufe 5 mit Ultraschall behandelt (Emulsion 1). Als Ultraschallgerät wurde der Disintegrator vom Typ UD-20 der Firma Techpan eingesetzt. Die Emulsion 2 enthält

## 5. Methoden

---

zusätzlich 80 mg eines anionisch hergestellten Polystyrols (8 Gew.-%) mit der Molmasse  $M_w = 120.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Jeweils die Hälfte dieser Emulsionen wurden mit 15 mg  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  versetzt und bei 70 °C polymerisiert. Die fertigen Latices werden als Latex 1 bzw 2 bezeichnet.

### *Meßexperiment*

Die Experimente der Neutronen-Kleinwinkelstreuung wurden mit dem D11 Kleinwinkel-Instrument am ILL, Grenoble bei den Detektorpositionen von 1,1 m, 5 m, und 20 m durchgeführt. Weitere Details zur Instrumentierung und über die Datenreduktion können in der Literatur nachgelesen werden.<sup>128</sup> Die Proben mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% wurden unverdünnt vermessen, um einer Veränderung der Tröpfchen vorzubeugen. Der Streuvektor ist definiert als  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\Theta}{2}$ , wobei  $\lambda$  die Neutronen-Wellenlänge ( $\lambda = 6 \text{ \AA} \pm 8 \%$ ) und  $\Theta$  der Streuwinkel ist. Für die Analyse wurden die gemessenen Streukurven an den Formfaktor für polydisperse, homogene, sphärische Partikel, angepaßt:<sup>129,130</sup>

$$I(q) = \int_0^{\infty} \frac{9}{(qr)^6} ((\sin(qr) - qr \cos(qr))^2 h(r) dr \tag{5.1}$$
$$h(r) = \frac{(z+1)^{z+1}}{\bar{r}^{-z+1} \Gamma(z+1)} \exp\left[-\frac{(z+1)r}{\bar{r}}\right].$$

Dabei ist  $r$  der Partikelradius und  $h(r)$  die *Schulz-Zimm* Verteilung, der durch einen durchschnittlichen Partikelradius  $\bar{r}$  und eine relative Standardabweichung  $\sigma = (z+1)^{-1/2}$  charakterisiert wird.

### 5.10 Kalorimetrie

#### *Probenpräparation*

Nachdem 18 g Monomer mit 750 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung von verschiedenen Mengen von SDS in 72 g Wasser gegeben worden waren, wurde der Ansatz für eine Stunde gerührt. Die Emulgierung wurde durch 600 Sekunden Ultraschall bis zum stationären Zustand bei einer Amplitude von 90 % des Branson Sonifier W450 Digital erreicht. Um das Einsetzen der Polymerisation durch Aufheizen der Probe zu verhindern, wurde die Mischung während des Dispergierprozesses eisgekühlt. Die Polymerisation aus der Wasserphase wurde durch eine Temperaturerhöhung auf 70 °C und die Zugabe von 120 mg in 1 ml Wasser vorgelöstem Kaliumpersulfat (KPS) gestartet. Für die Proben mit zugemischtem

Polymer, wurden 360 mg (2 Gew.-%) eines anionisch hergestellten Polystyrols ( $M_w = 120.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) zur Monomerphase zugesetzt.

Im Fall der Polymerisation mit einem öllöslichen Initiator wurden 150 mg V59 zur Monomerphase zugegeben. Die gesamte Reaktionsmischung wurde in den equilibrierten Reaktor eingespritzt. Die Temperatur wurde auf 70° C einreguliert. Dadurch ergab sich eine Lücke, während der die Reaktionsmischung auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde. Die Auswertung der Kurve erfolgte deshalb erst ab dem Punkt, an dem die Reaktionstemperatur erreicht wurde. Anhand von mehreren Wiederholungen ist die Reproduzierbarkeit sichergestellt worden.

### *Meßexperiment*

Die kalorimetrischen Messungen wurden im isothermen, kombinierten Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeter ChemiSens RM2-S (Lund, Schweden) mit einem 200 ml Glasreaktor durchgeführt. Für die Bestimmung der Gesamtreaktionszeit wurde das Reaktionsende auf einen Umsatz von 95 % festgelegt bzw. bis der Wärmefluß wieder einen Wert von ca. Null erreicht hatte.

### **5.11 Elektronenmikroskopie (TEM)**

Die während der Polymerisation gezogenen Proben wurden durch Verdünnung von 1 ml des sich bildenden Latex in 30 ml einer 0,1 Gew.-% SDS-Lösung und anschließender Entfernung des verbleibenden Monomers durch Destillation erhalten.<sup>110</sup>

Für die TEM Aufnahmen wurden die Proben verdünnt und auf Kupfergrids aufgetragen, die mit einer Kohleschicht bedampft waren. Das jeweilige Kupfergrid wurde dann mit einem EM 902 OMEGA (Zeiss) untersucht.

### 6. Anhang

#### 6.1 Abkürzungen

##### *Chemikalien*

AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
BA	Butylacrylat
BMA	Butylmethacrylat
CA	Cetylalkohol
CTAB	Cetyltrimethylammonium Bromid
CTMA <sub>2</sub> -Tartrat	Cetyltrimethylammonium Tartrat
DMA	Dodecylmethacrylat
EMA	Ethylmethacrylat
HD	Hexadekan
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LMA	Laurylmethacrylat
MMA	Methylmethacrylat
PS	Polystyrol
SDS	Natriumdodecylsulfat
SMA	Stearylmethacrylat
V50	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid
V59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)

##### *Sonstige*

CHDF	kapillar-hydrodynamische Fraktionierung (engl. = capillary hydrodynamic fractionation)
cmc	kritische Mizellkonzentration (engl. = critical micelle concentration)
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl. = dynamic light scattering)
ESR	Elektronen-Spinresonanz (engl. = electron spin resonance)
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
SANS	Neutronen-Kleinwinkelstreuung (engl. = small-angle neutron scattering)
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
US	Ultraschall

## 6.2 Symbole

$A_{\text{dicht}}$	Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül bei voller Bedeckung des Latex
$A_{\text{Tensid}}$	Oberflächenbedarf pro Tensidmolekül
$c$	Konzentration / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$d_I$	Intensitätsgewichteter Teilchendurchmesser
$\rho$	Dichte
$I$	Initiatorkonzentration
$I(q)$	Intensität der gestreuten Neutronen
$M$	Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_n$	Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$M_w$	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$N_A$	<i>Avogadro-Zahl</i>
$\bar{n}$	durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen
$\bar{n}_{av.}$	durchschnittliche Radikalanzahl pro Teilchen bei 20 % Umsatz
$\bar{n}_{\text{max}}$	maximaler Wert der durchschnittlichen Radikalanzahl pro Teilchen
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma_{\text{gemessen}}$	gemessene Oberflächenspannung
$\gamma_{\text{dicht}}$	Oberflächenspannung bei voller Bedeckung der Latexpartikel
$\gamma_{H_2O}$	Oberflächenspannung von destilliertem Wasser
$\gamma_{LL}$	Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten
$\gamma_{LL,\text{dicht}}$	Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten bei vollständiger Bedeckung mit Tensid
$\gamma_{LL,\text{nackt}}$	Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten ohne Tensid
$\Pi_{\text{osm}}$	osmotischer Druck
$p_{\text{Laplace}}$	<i>Laplace-Druck</i>
$q$	Streuvektor
$R$	Gaskonstante
$r$	Radius
$R_p$	Polymerisationsrate / $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$R_t$	Reaktionszeit bis zu einem Umsatz von 95 %
$S$	Flottenverhältnis
$\sigma$	Standardabweichung

## 6. Anhang

---

$\Theta$	Streuwinkel
T	Temperatur
t	Zeit
$v_{\max}$	maximale Reaktionsgeschwindigkeit
$W_M$	eingesetzte Monomermenge / g
$W_{\text{Tensid}}$	eingesetzte Tensidmenge / g

---

## 7. Literatur

- <sup>1</sup> D.F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain*, Wiley-VCH New York **1994**.
- <sup>2</sup> J. Ugelstad, *Polymer Letters Edition* **1973**, 11, 503.
- <sup>3</sup> G. Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg **1993**.
- <sup>4</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 1.Band, 6. dt. Auflage, Wiley-VCH Weinheim **1999**.
- <sup>5</sup> D. Distler, *Wäßrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH Weinheim **1999**.
- <sup>6</sup> D.H. Everett, *Gründzüge der Kolloidwissenschaft*, 1. dt. Aufl., Steinkopff Verlag Darmstadt **1992**.
- <sup>7</sup> N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Symp.* **2000**, 151, 549.
- <sup>8</sup> K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1.
- <sup>9</sup> D. Attwood, A.T. Florence, *Surfactant Systems-Their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall London **1980**, 11.
- <sup>10</sup> E. Ruckenstein, R. Krishnan, *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, 76, 201.
- <sup>11</sup> M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5344.
- <sup>12</sup> B. Deryagin, L. Landau, *Acta Physicochim.* **1941**, 14, 633.
- <sup>13</sup> E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Amsterdam **1948**.
- <sup>14</sup> C.-S. Chern, Y.-C. Liou, *Polymer* **1999**, 40, 3763.
- <sup>15</sup> H. Müller, *Dissertation*, Universität Potsdam, Deutschland **1997**.
- <sup>16</sup> M. Berger, W. Richtering, R. Mülhaupt, *Polymer Bulletin* **1994**, 33, 521.
- <sup>17</sup> H.-P. Hentze, *Dissertation*, Universität Potsdam, Deutschland **1997**.
- <sup>18</sup> C. Marangoni, *Ann. Phys. Chem.* **1871**, CSLIII (2.F), 337.
- <sup>19</sup> R. Heusch, *Chem. Ing. Techn.* **1983**, 55, 608.
- <sup>20</sup> A.R.M. Azad, R.M. Fitch, *Polymer Colloids II*, edited by R.M. Fitch, Plenum Press New York **1980**, 95.
- <sup>21</sup> A.J. Webster, M.E. Cates, *Langmuir* **1998**, 14, 2068.
- <sup>22</sup> P.L. Nayak, S. Leuka, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.* **1980**, C19, 83.
- <sup>23</sup> M.J. Pilling, P.W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Science Publications, Oxford, **1995**.
- <sup>24</sup> P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. korr. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- <sup>25</sup> E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 169.

- <sup>26</sup> R.G.W. Norrish, R.R. Smith, *Nature* **1942**, 150, 336.
- <sup>27</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 2.Band, 5. dt. Auflage, Wiley-VCH Weinheim New York **1993**.
- <sup>28</sup> H.G. Yuan, G. Kalfes, W.H. Ray, *J. Macromol.-Sci.-Rev. Macromol Chem. Phys.* **1991**, C31, 215.
- <sup>29</sup> R. M. Fitch, *Official Digest of Federation of Societies for Paint Technology* **1965**, 37, 32.
- <sup>30</sup> L. Varela de la Rosa, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, A. Klein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 461.
- <sup>31</sup> W.E. Harkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69,1428.
- <sup>32</sup> W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 592.
- <sup>33</sup> H. Schuller, *Herstellung von hochmolekularen Stoffen und Erzeugung bestimmter Eigenschaften*, BASF AG Ludwigshafen/Rhein **1964**.
- <sup>34</sup> B. Vollmert, *Polymer Chemistry*, Springer Berlin **1973**, 154.
- <sup>35</sup> R.G. Gilbert, *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press London, **1995**.
- <sup>36</sup> J.D. Morgan, K.M. Lusvardi, E.W. Kaler, *Macromolecules* **1997**, 30, 1897.
- <sup>37</sup> J. Ugelstad, P.C. Mork and J. O. Aasen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1967**, 5, 2281.
- <sup>38</sup> B. Jacobi, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 539.
- <sup>39</sup> K. Tauer, I. Kühn, *Macromolecules* **1995**, 28, 2236.
- <sup>40</sup> B.J. Chamberlain, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **1982**, 78, 591.
- <sup>41</sup> J. Ugelstad, M. S. El-Aasser and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Letters* **1973**, 11, 503.
- <sup>42</sup> K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, 32, 5222.
- <sup>43</sup> E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, Wiley-Sons Ltd. **1997**, 700.
- <sup>44</sup> K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, 32, 2679.
- <sup>45</sup> I. Kühn, K. Tauer, *Macromolecules* **1995**, 28, 8122.
- <sup>46</sup> I. Kühn, *Dissertation*, Universität Potsdam, Deutschland **1996**.
- <sup>47</sup> Y.T. Choi, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 2973.
- <sup>48</sup> J. Reimers, F.J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59,1833.

- 
- 49 C.D. Lack, M.S., El-Aasser, J.W. Vanderhoff, F.M. Fowkes, *Macro-and microemulsions, theory and practice*, Ed. D.O. Shah, ACS Symp. Ser., 272, **1985**.
- 50 N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, 33, im Druck.
- 51 K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *J. Makromol. Chem. Phys., Rapid Commun.* **1999**, 20, 82.
- 52 W.Z. Ostwald, *Phys. Chem.* **1901**, 37, 385.
- 53 W.I. Higuchi, J. Misra, *J. Pharm. Sci.* **1962**, 51, 5, 459.
- 54 J. Delgado, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 861.
- 55 D. Mouran, J. Reimers, F.J. Schork, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* **1996**, 34, 1073.
- 56 C.S. Chern, T.J. Chen, *Colloids Surf., Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, 14, 6632.
- 57 P.J. Blythe, A. Klein, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Macromolecules* **1999**, 32, 6952.
- 58 J. Reimers, F.J. Schork, *Polym. Reaction Eng.* **1996**, 4, 135.
- 59 K.J.J. Fontenot, F.J. Schork, *Miniemulsion Polymerization in 4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, K.H. Reichert and H. Moritz (Eds.), DECHEMA Monographs, Weinheim **1992**.
- 60 J.L. Reimers, F.J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 251.
- 61 C.M. Miller, E.D. Sudol, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, *Macromolecules* **1995**, 28, 2754.
- 62 P.J. Blythe, B.R. Morrison, K.A. Mathauer, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Langmuir* **2000**, 16, 898.
- 63 P.J. Blythe, B.R. Morrison, K.A. Mathauer, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *Macromolecules* **1999**, 32,6944.
- 64 J.L. Reimers, A.H.P. Skelland, F.J. Schork, *Polym. Reaction Eng.* **1995**, 3, 235.
- 65 B. Saethre, P.C. Mork, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1995**, 33, 2951.
- 66 J. Ugelstad, P.C. Mork, K.H. Kaggerud, T. Ellingson, A. Berge, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1980**, 13, 101.
- 67 O. Behrend, K. Ax, H. Schubert, *Ultrasonics Sonochemistry* **2000**, 7, 77.
- 68 Y.-F. Maa, C.C. Hsu, *Pharm. Devel. Tech.* **1999**, 4(2), 233.
- 69 D.M. Higgins, D.M. Skauen, *J. Pharm. Sci.* **1972**, 61 (10), 1567.
- 70 B. Abismail, J.P. Canselier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, C. Gourdon, *Ultrasonic Sonochemistry* **1999**, 6, 75.
- 71 M.K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid. Mech.* **1978**, 88, 3, 499.
- 72 M.K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid. Mech.* **1978**, 88, 3, 513.
-

- <sup>73</sup> S. Brösel, H. Schubert, *Chem. Eng. Process* **1999**, 38, 533.
- <sup>74</sup> I. Aroutiounov, B. Toumanian, V. Melikian, D. Kovalenko, V. Zubov, *Proceedings, 2e Congrès Mondial de L'Emulsion*, Bordeaux, 23-26 Sept., Vol. 1, 1-2-106/01-05, **1997**.
- <sup>75</sup> G. Meurier, I. Cayre, K. Puech, *Proceedings, 2e Congrès Mondial de L'Emulsion*, Bordeaux, 23-26 Sept., Vol. 2, 2-1-213/01-06, **1997**.
- <sup>76</sup> S.H. Maron, M.E. Elder, I.N. Ulevitch, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 89.
- <sup>77</sup> S.H. Maron, M.E. Elder, I.N. Ulevitch, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 104.
- <sup>78</sup> S.H. Maron, M.E. Elder, *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 263.
- <sup>79</sup> T.R. Paxton, *J. Colloid Interf. Sci.* **1969**, 31, 19.
- <sup>80</sup> M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 16, 3219.
- <sup>81</sup> R.L. Zollars, *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, 74, 163.
- <sup>82</sup> G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.
- <sup>83</sup> W. Heller, W.J. Pangonis, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 3, 498.
- <sup>84</sup> W. Heller, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 920.
- <sup>85</sup> H.U. Moritz, *Polymer Reaction Engineering*, Ed. K. H. Reichert, W. Geiseler, Wiley-VCH, Weinheim **1989**, 248.
- <sup>86</sup> L. Jansson, H. Nilsson, C. Silvegren, B. Tornell, *Thermochim. Acta* **1987**, 118, 97.
- <sup>87</sup> R.G. Gilbert, *Emulsion Polymerisation: A Mechanistic Approach*, Academic Press London **1995**.
- <sup>88</sup> J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, New York **1989**.
- <sup>89</sup> W.J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, New York, **1990**.
- <sup>90</sup> R.A. Hutchinson, M.T., Aronson, J.R. Richards, *Macromolecules* **1993**, 26, 6410.
- <sup>91</sup> N. Friis, A.E. Hamielec, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 251.
- <sup>92</sup> J.S. Higgins, H.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- <sup>93</sup> S. Förster, C. Burger, *Macromolecules* **1998**, 31, 879-891.
- <sup>94</sup> F.J. Schork, G.W. Poehlein, S. Wang, J. Reimers, J. Rodrigues, C. Samer, *Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Aspects* **1999**, 153, 39.
- <sup>95</sup> S.R. Reddy, H.S. Fogler, *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, 79, 1, 101.
- <sup>96</sup> S. Bechtel, N. Gilbert, H.G. Wagner, *Chem.-Ing.-Tech.* **1999**, 8, 810.
- <sup>97</sup> S.T. Wang, F.J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 2157.

- 
- <sup>98</sup> C.M. Miller, E.D. Sudol, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, *J. Colloid Interf. Sci.* **1995**, 172, 249.
- <sup>99</sup> S.T. Wang, F.J. Schork, G.W. Poehlein, J.W. Gooch, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 2069.
- <sup>100</sup> J. Ugelstad, P.C. Mork, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1980**, 13, 101.
- <sup>101</sup> G. Porod, *Kolloid.-Z. u. Z. Polymere* **1951**, 124, 83; 125, 51.
- <sup>102</sup> J.S. Guo, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1989**, 27, 691.
- <sup>103</sup> M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 441.
- <sup>104</sup> N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12, 3, 817.
- <sup>105</sup> M. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 874.
- <sup>106</sup> M. Antonietti, H.-P. Hentze, *Adv. Mater. Comm.* **1996**, 8, 10, 840.
- <sup>107</sup> H.-P. Hentze, C.G. Göltner, M. Antonietti, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 11, 101, 1699.
- <sup>108</sup> Persönliche Mitteilung von F. Tiarks.
- <sup>109</sup> B.S. Casey, B.R. Morrison, R.G. Gilbert, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 1041.
- <sup>110</sup> C.M. Miller, E.D. Sudol, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1391.
- <sup>111</sup> M.S. El-Aasser, C.M. Miller, *Polymeric dispersions: principle and applications*, J.A. Asua, (ed.), Dordrecht **1997**, 109.
- <sup>112</sup> K. Fontenot, F.J. Schork, *Polymer Reaction Engineering 1992-93*, 1, 75.
- <sup>113</sup> C.J. Samer, F.J. Schork, *Polym. React. Eng.* **1997**, 5, 85.
- <sup>114</sup> Persönliche Mitteilung des Arbeitskreises K. Tauer.
- <sup>115</sup> N. Sütterlin, H.J. Kurth, G. Markert, *Makromole. Chem.* **1976**, 177, 1549.
- <sup>116</sup> B.R. Morrison, R.G. Gilbert, *Macromol. Symp.* **1995**, 92, 13.
- <sup>117</sup> A.R. Goodall, M.C. Wilkinson, J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 2193.
- <sup>118</sup> S. Rimmer, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 149.
- <sup>119</sup> W.R. Bowen, F. Jenner, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1995**, 56, 201.
- <sup>120</sup> H.-Y. Parker, D.G. Westmoreland, H.-R. Chang, *Macromolecules* **1996**, 29, 5119.
- <sup>121</sup> G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley-Interscience Publication New York, **1991**.
- <sup>122</sup> H.-R. Chang, W. Lau, H.Y. Parker, D.G. Westmoreland, *Macromol. Symp.* **1996**, 111, 253.
-

- <sup>123</sup> Y. Rharbi, M.A. Winnik, *Langmuir* **1999**, 15, 4697.
- <sup>124</sup> M. Antonietti, H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 840.
- <sup>125</sup> Persönliche Mitteilung von C. Schellenberg.
- <sup>126</sup> Persönliche Mitteilung von A. Völkel.
- <sup>127</sup> H. H. Zuidema, G.W. Waters, *Ind. Eng. Chem.* **1941**, 13, 312.
- <sup>128</sup> P. Lindner, *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* (Ed.: H. Brumberger), NATO ASI Series C, Vol. 451, Kluwer Dordrecht **1993**.
- <sup>129</sup> J.S. Huang, J. Sung, X.-L. Wu, *Colloid Interf. Sci.* **1989**, 132, 34.
- <sup>130</sup> J.B. Hayter, *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*; V. Degiorgio, M. Corti, (Eds.), North-Holland Amsterdam **1985**, 59.

## Danksagung

Mein herzlichster Dank geht an alle, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Chef **Prof. Dr. Markus Antonietti** danke ich für die aufregende und vielseitige Aufgabenstellung und die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am MPI anfertigen zu können.

Mein ausdrücklicher Dank gebührt meiner Chefin **Dr. Katharina Landfester** für viele fachliche und nicht-fachliche Diskussionen, sowie zahlreiche Ratschläge und so manchen "paradime shift". Danke auch für's Korrekturlesen!

**Dr. sc. Klaus Tauer** danke ich für konstruktive Kritik, die stete Bereitschaft zur Diskussion und seine sehr hilfreichen Anregungen.

**Dr. Alex M. van Herk** danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

A big "Thank you!" goes to **Prof. Dr. Mitchell A. Winnik** and **Prof. Dr. Markus Antonietti** for giving me the possibility to work at the University of Toronto. I learnt a lot and I had even more fun! In this context I would like to thank **Dr. Yahya Rharbi** for many enlightening discussions and his insights into scientific equipment.

**Prof. Dr. Stefan Förster** danke ich für die Neutronen-Kleinwinkel Messungen in Grenoble und die Auswertung der Daten.

Meinen beiden Bienchen, **Jördis Eisenblätter** und **Daniela Oehring**, ein dickes Dankeschön für die Produktion und Analyse  $\infty$  vieler Latices.

## Danksagung

---

Außerdem danke ich ganz herzlich:

- den Miniemu-Mädels **Franca Tiarks, Mirjam Willert, Regina Rothe, Daisy und Bodo zu Putlitz** \*grins\* für eine gute Zusammenarbeit und viel Tee.
- **Dr. Christine Göltner** für viele TEM-Aufnahmen und ihre Hilfe bei der Herstellung des "Millenium-Esters".
- **Marlies Gräwert** für die immer zügige Bearbeitung der nie-enden-wollenden Flut an GPC-Proben.
- **Brigitte Klein** und **Irina Shekova** für die Bestimmung der Oberflächenladung mit "Stampfi"!
- **Rona Pietschke** für viele TEM-Bilder von vielen runden Kügelchen.
- **Rosemarie Rafler** für ein tolles Arbeitsklima im Labor und die Unterstützung bei kleinen Alltagsproblemchen.
- **Jan Schattka**, dem Publisher, für die Hilfe bei der Bewältigung des Layout-Horrors.

Ein spezielles Dankeschön geht an **Thomas Plantenberg** für seine Geduld, die vielen Diskussionen und das offene Ohr.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne deren Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders möchte ich meinem Vater für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

All denjenigen, die hier nicht namentlich aufgeführt sind, danke ich für die tolle Zusammenarbeit und den vielen Spaß!



**Lebenslauf****Angaben zur Person**

Geburtsdatum: 23.6.1974  
Geburtsort: Köln  
Nationalität: deutsch

**Schulausbildung**

1980-1984 Grundschule in Pulheim und Köln  
1985-1986 Georg-Büchner-Gymnasium, Köln  
1986-1987 O'Neill Junior High School, Chicago, USA  
1987-1993 Georg-Büchner-Gymnasium, Köln

**Studium**

WS/93-SS95 Studium der Chemie an der Universität zu Köln  
10/95 Vordiplom  
WS95-SS98 Studium der Chemie an der Universität Potsdam  
9/97 Diplomprüfungen  
9/97-6/98 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Potsdam unter der Betreuung von Prof. Dr. J. Kötz mit dem Thema: "Polymermodifizierte lytrope Flüssigkristalle"  
1/98-3/98 Forschungsaufenthalt an der Clarkson University in Potsdam, New York, USA im Zuge einer Kollaboration mit Prof. Dr. S. Friberg

**Promotion**

7/98-8/00 Promotion unter der Betreuung von Prof. Dr. M. Antonietti am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm mit dem Thema "Prinzipien der Miniemulsionspolymerisation"  
1/00-2/00 Forschungsaufenthalt an der University of Toronto, Ontario, Canada in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. M. Winnik