



Max-Planck-Institut  
für Kolloid- und Grenzflächenforschung

# Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation – Monomerlösungszustand und Teilchenbildung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Kolloidchemie

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam



von

Steffen Kozempel

Golm, September 2005

Schläft ein Lied in allen Dingen,  
Die da träumen fort und fort.  
Und die Welt hebt an zu singen,  
Triffst du nur das Zauberwort.

(Joseph von Eichendorff)

## Abstract

### Emulsifier-free emulsion polymerization - Monomer solution state and particle formation

Polymeric materials are employed in all spheres of life, from simple packing materials, to various molded paddings and paints in household, automotive and construction industries, to high specialised plastics in medicine and astronautics. The total world production in 2003 was 202 million tons. This impressive number shows the enormous importance of polymeric compounds - polymers are doubtless *the* material of today.

Large amounts of industrially produced polymers are made via emulsion polymerization. In this method water is the media of reaction and dispersion. From this fact some advantages arise compared to bulk- and solution polymerization. Beside the technical advantages in reaction processing (good heat transfer, low viscosity), emulsion polymerization enables high reaction rates and synthesis of polymers with high molar mass. The use of water as reaction media brings additional advantages: The absence of organic solvents makes the method more ecological than solution polymerization, and in addition the produced latexes can be partly used as received without further costly treatment, as in the case of latex paints.

Although emulsion polymerization is widely used commercially, the mechanisms of particle formation and growth involved are still intensely controversial. The number of scientific publications in this field shows that there is an enormous need for research regarding emulsion polymerization. The main reason for this is certainly the high complexity of interactions of a multiplicity of compounds in the different loci of reactions in the system. Also the submicron dimensions of the particles in emulsion polymerization, often only several nanometers, demand sophisticated methods of analysis.

A special case of emulsion polymerization is emulsifier-free emulsion polymerization. This apparently easier procedure is performed without addition of emulsifier. In contrast to "classical" emulsion polymerization, this method leads to low solid contents of less than 10 %. This fact makes the method less attractive for industrial applications, but it leads to polymer latexes with interesting properties as model colloids. Emulsifier-free emulsion polymerization can for instance be used for synthesis of monodisperse latexes.

Particle formation is a fundamental event in the progression of emulsion polymerization because it leads to the formation of a polymeric latex phase. But how and when does the nucleation occur? What reaction conditions lead to monodisperse latexes? Explicit knowledge concerning the mechanism of nucleation facilitates better control of the reaction process and therefore of the properties of the final polymeric latex product.

Other contributions in emulsifier-free emulsion polymerization of styrene, methylmethacrylate and vinylacetate could already prove that particle formation in the present system proceeds via aggregative nucleation. In the context of the results of these contributions, an interesting effect was always detected in the time range of particle nucleation. This so-called “JUMBO-effect” was highly reproducible and appeared as an increase of transmittance during nucleation period in the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene, MMA and Vac. After initiation of the polymerization in an aqueous monomer solution with potassiumperoxodisulfate the transmittance at 546 nm increases to more than 100 %. For this “decrease in optical density” various possible explanations have been suggested, but a proof for any of them is still to be found. This lack of insight into an apparently fundamental phenomenon in emulsifier-free emulsion polymerization arises as the “nucleus” of the present thesis.

Within this work the understanding of the phenomena of particle formation in emulsifier-free emulsion polymerization of styrene with potassiumperoxodisulfate could be enhanced. In this frame the online monitoring of the polymerization process could be improved and expanded to several methods:

For the simultaneous recording of UV-spectra respectively turbidity data at various wavelengths a modern spectrometer in combination with a fibre optical probe could be integrated into the reaction vessel.

An improved algorithm for data treatment of particle size determination via fibre optical dynamic light scattering (FOQELS) was developed. This method of “reduced diameter” allows the precise estimation of real particle sizes within the applied experimental setup.

We implemented online particle size determinations via multi angle laser light scattering (MALLS) directly in light scattering cuvettes. Therefore we designed a redox initiated polymerization formulation to fulfil the special requirements of the measuring method.

These newly introduced methods, in combination with (temporally) complete monitoring of the whole polymerization progression, starting with the addition of monomer to water, lead to novel insight into emulsifier-free emulsion polymerization of styrene:

Big monomer aggregates, so called “nano droplets”, could be detected in an aqueous solution of styrene. These aggregates form spontaneously and appear especially in degassed water. Polymerisation as the origin of the nano droplets can be excluded.

In context with turbidity and gas chromatographic measurements, the existence of nano droplets leads us to conclude that there is a molecularly dissolved “effective” concentration of styrene in water which is much lower than the absolute concentration reported in the literature.

We could find some hints for a higher reaction order in the system water/styrene/potassiumpersulfate. The induced decomposition of the

peroxodisulfate ion in the presence of styrene and ethylbenzene shows an additional reaction of the initiator with aromatic compounds besides the thermolytical cleavage.

Furthermore it could be shown that it is possible to adjust precisely the duration of nucleation with the solubilisation time of styrene in water. This kind of control can be useful for other applications.

The implementation of turbidity measurements at reduced wavelengths (409 nm) showed a new phenomenon in the time range of nucleation. This so called "prenucleative turbidity" (PNT) appears as an increase of turbidity after initiation of polymerization followed by the already described JUMBO-effect.

The JUMBO-effect, which was a major topic of this thesis, could be partly demystified. It could be shown that the turbidity of the reaction mixture already increases during the dissolution process of styrene due to the formation of aggregates. The turbidity decrease which is depicted by the JUMBO-effect in the time range of nucleation never reaches 100 % of the reference water. An interference of the used measuring wavelength with the domain size of density fluctuations according to the theory of spinodal decomposition could not be verified. The experimental data suggest rather the nano droplets as origin of the JUMBO-effect.

The results of the present thesis show clearly that the relatively "simple" system of the emulsifier-free emulsion polymerisation (water/styrene/potassiumpersulfate) is more complex than expected. The existence of big styrene aggregates in aqueous solution requires a new approach of the reaction system, which also includes the solution state of the monomer.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung und Motivation .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Methoden und Grundlagen .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Emulsionspolymerisation .....</b>	<b>11</b>
2.1.1	Die Methode allgemein .....	11
2.1.2	Teilreaktionen der radikalischen Polymerisation.....	12
2.1.3	Stationärer Zustand .....	14
2.1.4	Idealkinetik .....	14
2.1.5	Kinetische Kettenlänge .....	16
<b>2.2</b>	<b>Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Zur Nukleierung im untersuchten System .....</b>	<b>17</b>
<b>2.4</b>	<b>Ausgewählte Messmethoden .....</b>	<b>20</b>
2.4.1	Trübungsmessung .....	20
2.4.2	Statische Lichtstreuung .....	21
2.4.2.1	Klassische Methoden.....	21
2.4.2.2	Modellinterpretation.....	22
2.4.3	Dynamische Lichtstreuung.....	24
<b>3</b>	<b>Experimentelles Setup und Optimierungen .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Die Polymerisationen .....</b>	<b>25</b>
3.1.1	Der Standardversuch im Teflonreaktor.....	25
3.1.2	Redoxinitiiierung in Lichtstreuöküvetten .....	25
<b>3.2</b>	<b>Apparatives.....</b>	<b>27</b>
3.2.1	Der Reaktor.....	27
3.2.2	Online UV-Vis-Spektroskopie .....	28
3.2.3	Dynamische Lichtstreuung.....	31
3.2.3.1	Messtechnische Verbesserung des Reaktorsetups .....	31
3.2.3.2	Dynamische Lichtstreuung an strömenden Systemen .....	33
3.2.3.3	Methode des „reduzierten Durchmessers“ .....	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse zum Reaktionssystem .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>Der Status quo .....</b>	<b>41</b>
4.1.1	Messgrößen des Standardversuchs .....	41
4.1.2	Reproduzierbarkeit .....	42
4.1.3	Trübung einer wässrigen Styrollösung .....	43

<b>4.2</b>	<b>Das System Styrol - Wasser</b> .....	<b>44</b>
4.2.1	Vorbetrachtungen.....	44
4.2.2	Statische Lichtstreuung - MALLS.....	46
4.2.3	Dynamische Lichtstreuung an Styrollösungen.....	48
4.2.4	Lichtmikroskopie.....	50
4.2.5	Gaschromatografie.....	51
4.2.6	Elektronenmikroskopie.....	55
4.2.7	Lösungszustand einer wässrigen Styrollösung.....	58
<b>4.3</b>	<b>Der Polymerisationsverlauf</b> .....	<b>61</b>
4.3.1	Modifizierung des Standardversuches.....	61
4.3.2	Feinstruktur der Transmission.....	61
4.3.3	Die „prä nukleative Trübung“.....	62
<b>4.4</b>	<b>Untersuchungen zur Nukleierung</b> .....	<b>65</b>
4.4.1	Die Experimente.....	65
4.4.2	Leitfähigkeit.....	66
4.4.3	Nukleierungszeit $t_N$ .....	68
<b>4.5</b>	<b>Die Messung des Polymerisationsverlaufes mit MALLS</b> .....	<b>70</b>
<b>4.6</b>	<b>TEM-Bilder des Endlatexes</b> .....	<b>72</b>
<b>4.7</b>	<b>Molmassen</b> .....	<b>73</b>
<b>4.8</b>	<b>Detektion erster Teilchen</b> .....	<b>74</b>
<b>4.9</b>	<b>Untersuchungen zum JUMBO-Effekt</b> .....	<b>75</b>
<b>4.10</b>	<b>Das neue Polymerisationsschema</b> .....	<b>80</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>84</b>
<b>Anhang</b>	.....	<b>85</b>
<b>Verwendete Geräte</b>	.....	<b>85</b>
<b>Abkürzungen</b>	.....	<b>88</b>
<b>Symbole</b>	.....	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	.....	<b>92</b>

# 1 Einführung und Motivation

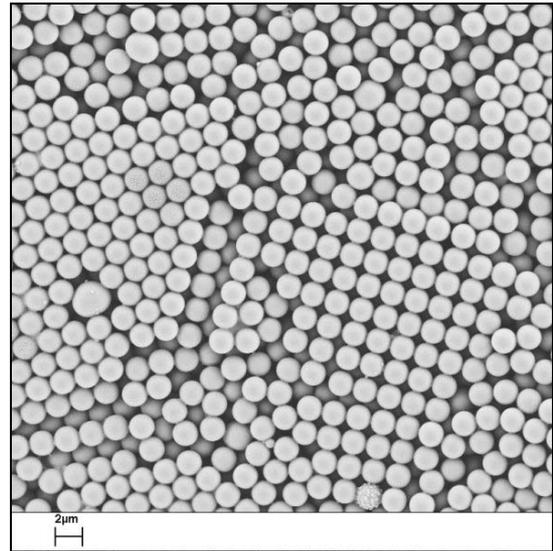
Synthetische Polymere sind so vielfältig wie kaum ein anderer Werkstoff. In vielen Eigenschaften sind diese Polymere den natürlichen Werkstoffen überlegen, da sie den jeweiligen Anforderungen optimal angepasst werden können - je nach Anwendung sind sie transparent oder lichtundurchlässig, elastisch oder fest, weich oder hart, wasserfest oder saugfähig, leicht oder schwer. Diese Vielseitigkeit macht polymere Werkstoffe zu den wichtigsten Materialien unserer Zeit. Sie finden in allen Bereichen des Lebens Anwendung, vom einfachen Verpackungsmaterial, über die vielfältigsten Formkörper und Anstriche in Haushalt, Fahrzeugbau und Bauindustrie bis hin zu hochfunktionellen Spezialkunststoffen in Medizin und Raumfahrt. Die Weltproduktion an Polymeren betrug 202 Mio. t im Jahr 2003. Diese beeindruckende Zahl bestätigt die enorme Bedeutung der polymeren Verbindungen - Polymere sind zweifelsohne *der* Werkstoff in unserer Zeit!

Ein bedeutender Anteil der heute industriell produzierten Polymere wird durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei diesem Verfahren dient Wasser als Reaktions- und Dispersionsmedium. Daraus ergeben sich einige Vorteile gegenüber Lösungs- und Massenpolymerisation. Da die Emulsionspolymerisation in Wasser erfolgt, ist eine einfache Wärmeabführung und damit die Reaktion unter kontrollierten Bedingungen in allen Volumenelementen der Reaktionsmischung möglich. Durch die Dispersion von Monomer und Polymer in der wässrigen Phase hat das Reaktionsmedium eine geringe Viskosität und ist somit leicht technisch handhabbar (Pumpen, Rühren). Neben den technischen Vorteilen in der Reaktionsführung ermöglicht die Emulsionspolymerisation auch große Reaktionsgeschwindigkeiten und die Synthese von Polymeren hoher Molekulargewichte. Die Nutzung von Wasser als Reaktionsmedium bietet weitere Vorteile. Da keine organischen Lösungsmittel im Prozess der Emulsionspolymerisation anfallen, ist diese Methode umweltverträglicher als beispielsweise Lösungspolymerisation. Auch lässt sich teilweise die durch das Verfahren erhaltene Emulsion ohne aufwendige Aufarbeitung direkt weiterverwenden, wie im Falle von Latex-Farben.

Die Emulsionspolymerisation findet seit den Arbeiten von Luther und Heck ([1]) im Jahr 1932 breit gefächerte Anwendung in der Herstellung verschiedenster Polymere und Copolymere wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyisopren und Polybutadien. Man erkannte schnell die technischen Vorteile des Verfahrens, was zu einer vielseitigen Nutzung in der industriellen Produktion von Polymerwerkstoffen führte. Obwohl die Emulsionspolymerisation breite Anwendung fand und findet, sind die involvierten Mechanismen von Teilchenbildung und -wachstum noch heute Gegenstand heftiger Kontroversen. Die Zahl der wissenschaftlichen Publikationen auf diesem Gebiet zeigte, dass die Emulsionspolymerisation noch immer einen enormen Forschungsbedarf hat. Die Hauptursache dafür ist sicherlich die hohe Komplexität der Wechselwirkungen einer Vielzahl von Verbindungen in den unterschiedlichen Reaktionsorten des Systems. Auch die submikroskopischen Dimensionen der Teilchen in Polymeremulsionen von oft nur wenigen Nanometern erfordern hoch entwickelte Analysemethoden zur Charakterisierung.

Ein Spezialfall der Emulsionspolymerisation ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation. Hierbei handelt es sich um ein scheinbar einfacheres System der Emulsionspolymerisation, weil diese Methode *ohne* Zusatz von Emulgatoren (Tensiden) auskommt. Das Verfahren ermöglicht im Gegensatz zur klassischen (emulgatorhaltigen) Emulsionspolymerisation nur die Synthese von Latizes mit geringem Feststoffgehalt (bis 10 %). Diese Tatsache macht die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation zwar für die industrielle Anwendung weniger attraktiv, jedoch bietet die Methode Zugang zu Polymer-Latizes mit interessanten Eigenschaften als Modellkolloide ([2]). Das Verfahren kann beispielsweise zur Herstellung monodisperser Latex-Dispersionen genutzt werden ([3-7]).

Die Teilchenbildung, auch als Nukleierung bezeichnet, ist ein fundamentaler Vorgang im Verlauf der Emulsionspolymerisation, da sie zur Ausbildung der polymeren Latexphase führt. Aber wie und wann erfolgt die Nukleierung? Welche Reaktionsbedingungen führen zu monodispersen Latizes wie in Abbildung 1 dargestellt? Detaillierte Kenntnisse zum Mechanismus der Nukleierung ermöglichen eine bessere Kontrolle des Reaktionsverlaufes und damit der Eigenschaften des Endproduktes der Emulsionspolymerisation, dem Polymer-Latex.



**Abbildung 1**

SEM-Aufnahme eines Polystyrol-Latex

Wie bereits vorangegangene Arbeiten auf dem Gebiet der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol ([8]) sowie Methylmethacrylat und Vinylacetat ([9]) zeigen konnten, verläuft die Teilchenbildung in diesen Systemen mit großer Wahrscheinlichkeit über den Mechanismus der aggregativen Nukleierung. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der genannten Arbeiten tauchte dabei immer wieder ein interessanter Effekt im Bereich der Partikelbildung auf. Dieses als JUMBO-Effekt bezeichnete Phänomen zeigte sich reproduzierbar in einem Anstieg der Transmission im Bereich der Teilchenbildung von emulgatorfreien Emulsionspolymerisationen von Styrol, MMA und VAc. Nach der Initiierung der Polymerisation in einer wässrigen Monomerlösung (emulgatorfrei) durch Kaliumperoxodisulfat steigt die Durchlässigkeit bei 546 nm auf über 100 % an. Für diese „Abnahme der optischen Dichte“ ([9]) wurden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorgeschlagen, jedoch blieb ein Nachweis der Ursache für den JUMBO-Effekt bisher aus. Dieser Mangel an Aufklärung eines offenbar grundlegenden Phänomens in der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation bildet den „Nukleus“ für die vorliegende Arbeit.

Die allgemeine Zielsetzung dieser Dissertation ist die detailliertere Beschreibung der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (von Styrol mit KPS) als Spezialfall der Emulsionspolymerisation, aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten. Dazu sollen die etablierten Online-Messmethoden verbessert bzw. das Prozessmonitoring durch

neue Methoden erweitert werden. Angestrebt sind in diesem Zusammenhang die simultane Transmissionsmessung bei verschiedenen Wellenlängen des UV-Vis-Spektrums sowie die Verfolgung von Polymerisationsprozessen mit statischer Vielwinklichtstreuung (MALLS). Für die Online-Charakterisierung von Nukleierungsprozessen mittels dynamischer Lichtstreuung wurde bereits in [9] eine faseroptische Messmethode (FOQELS) eingesetzt; hier soll ein neuer Algorithmus der Datenbearbeitung gefunden werden, der zu einer höheren Präzision bei der Teilchengrößenmessung führt und evtl. genauere Erkenntnisse im Bereich der Teilchenbildung liefert. Ein wichtiger Aspekt der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten ist auch die Aufklärung des JUMBO-Effektes.

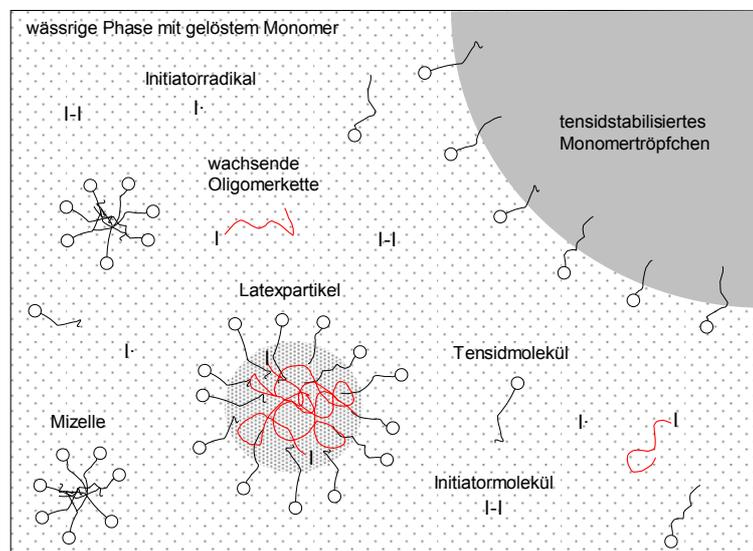
## 2 Methoden und Grundlagen

### 2.1 Emulsionspolymerisation

#### 2.1.1 Die Methode allgemein

Bei der Emulsionspolymerisation werden wasserunlösliche Monomere mit Hilfe eines Emulgators in Wasser unter Zusatz von wasserlöslichen Initiatoren emulgiert. Anfangs nahm man an, dass die Polymerisation in den emulgierten Monomertröpfchen stattfindet, woraus sich der Name Emulsionspolymerisation ableitet. Obwohl man heute weiß, dass die Monomertröpfchen nur eine untergeordnete Rolle bei der Polymerisation spielen, wird der Name immer noch für diese Art der Polymerisation verwendet.

Viele verschiedene Monomere werden industriell in Emulsionspolymerisation polymerisiert, darunter Styrol, Vinylchlorid, Butadien, Isopren, Methylmethacrylat und Ethylen. Aufgrund der unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten dieser Monomere und ihrer Polymere lässt sich kein allgemein gültiger Mechanismus für die Emulsionspolymerisation formulieren ([2]). Unabhängig vom Mechanismus lässt sich jedoch die Zusammensetzung einer entsprechenden Reaktionslösung, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, beschreiben:



**Abbildung 2** Schema der Emulsionspolymerisation

Amphiphile Moleküle stabilisieren die Emulsionströpfchen, in denen sich zu Beginn der Reaktion der Großteil des Monomers befindet. Ein gewisser Anteil des Monomers ist in der wässrigen Phase gelöst. In dieser befinden sich auch der Initiator sowie weitere Emulgator- oder Tensidmoleküle. Bei einer gewissen Konzentration (der kritischen Mizellbildungskonzentration - cmc) liegen Tensidaggregate, die sog. Mizellen vor. Die Polymerisation erfolgt sowohl in wässriger Phase als auch in monomergequollenen Mizellen bzw. Latexpartikeln. Nach erfolgter Teilchenbildung be-

findet sich der größte Anteil des Polymers in den Latexpartikeln, die durch eine Tensidschicht gegen Koagulation geschützt sind. Das Endprodukt einer Emulsionspolymerisation sind tensidstabilisierte Polymerteilchen, der Polymer-Latex.

## 2.1.2 Teilreaktionen der radikalischen Polymerisation

Wie Abbildung 2 erkennen lässt, erfolgen Emulsionspolymerisationen als radikalische Polymerisationsreaktionen. Diese lassen sich in Initiatorzerfall, Startreaktion, Kettenwachstum sowie Kettenübertragung und Kettenabbruch gliedern ([10]):

### 1. Initiatorzerfall

Die polymerisationsauslösenden Radikale werden meist direkt im Monomer oder dessen Lösung erzeugt. Dies geschieht mit Hilfe geeigneter Initiatoren, kann aber auch thermisch bzw. durch Fremdradikale erfolgen. Ein Beispiel für die Radikalbildung ist die homolytische Spaltung des Initiators, wie bei der Initiierung mit Kaliumperoxodisulfat (KPS).



Dabei ergibt sich für die Zerfallsgeschwindigkeit  $v_d$ :

$$v_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d \cdot [I] \quad \text{Gleichung 2}$$

Da bei der homolytischen Spaltung je 2 Radikale gebildet werden, ergibt sich für die Radikalbildungsgeschwindigkeit, den Radikalstrom

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad \text{Gleichung 3}$$

mit  $f$  als Initiatoreffektivität.

### 2. Startreaktion

Bei der Startreaktion reagieren die Initiatorradikale mit je einem Monomermolekül  $M$  zu sog. Monomerradikalen.



Die entsprechende Geschwindigkeit  $v_p^0$  ergibt sich nach:

$$v_p^0 = k_p^0 \cdot [R\cdot] \cdot [M] \quad \text{Gleichung 5}$$

### 3. Kettenwachstum

In der Wachstumsreaktion addieren weitere Monomermoleküle. Es entsteht ein Polymermolekül, das bei kurzen Kettenlängen auch als Oligomer (abgeleitet von griech. olígos = wenig u. méros = Teil) bezeichnet wird.

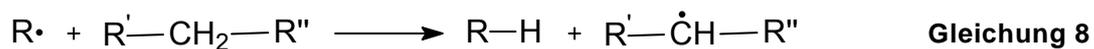


Die Wachstumsgeschwindigkeit  $v_p$  ist dabei:

$$v_p = k_p \cdot [P\cdot] \cdot [M] \quad \text{Gleichung 7}$$

### 4. Kettenübertragung

Neben dem Kettenwachstum kann auch eine Kettenübertragung stattfinden. Bei dieser Reaktion abstrahiert ein Radikal ein Wasserstoffradikal aus einer C-H-Gruppe. Dabei wird die Radikalfunktion übertragen.



Die kinetische Gleichung dazu lautet:

$$v_{tr} = k_{tr} \cdot [P\cdot] \cdot [HX] \quad \text{Gleichung 9}$$

Bei der Kettenübertragung kann sich in einem bestehenden Polymermolekül eine Verzweigung ausbilden. Üblicherweise sind jedoch die Übertragungskonstanten im Vergleich zur Wachstumskonstante sehr gering, so dass im Mittel auf je 10000 bis 100000 Wachstumsschritte ein Übertragungsschritt folgt.

### 5. Kettenabbruch

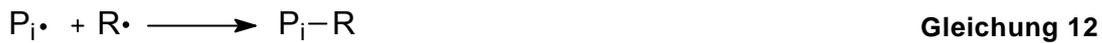
Im Gegensatz zu ionischen Polymerisationen, bei denen die wachsende Kette oft „lebend“ bleibt, werden bei radikalischen Polymerisationen mit wachsenden Makroradikalen die individuellen Polymerketten durch Abbruchsreaktionen vernichtet. Häufige Abbruchsreaktionen sind die Kombination



bzw. Disproportionierung zweier Makroradikale



oder der Abbruch durch ein Initiatorradikal:



Dabei ist die Abbruchgeschwindigkeit  $v_t$  proportional zum Quadrat der absoluten Radikalkonzentration (Makro- und Initiatorradikale):

$$v_t = 2 \cdot k_t \cdot [R\cdot]^2 \quad \text{Gleichung 13}$$

### 2.1.3 Stationärer Zustand

Bei radikalischen Polymerisationen liegen anfangs nur Initiatorradikale vor. Mit dem Kettenwachstum werden Oligomer- und Polymerradikale gebildet. Gleichzeitig werden aber wieder Polymerradikale durch Abbruchreaktionen vernichtet. Schließlich stellt sich eine konstante Konzentration an Radikalen ein. Befindet sich das System in einem solchen stationären Zustand, werden pro Zeiteinheit ebenso viele Radikale neu gebildet wie durch Abbruch vernichtet werden. Zustände mit konstanter totaler Radikalkonzentration werden als solche 1. Art, jene mit konstanten individuellen Initiatorkonzentrationen als solche 2. Art bezeichnet.

Der stationäre Zustand 1. Art wird bei radikalischen Polymerisationen bereits nach kurzer Zeit und bei geringen Umsätzen erreicht. Dabei ergibt sich die Nettobildungsgeschwindigkeit der Polymerradikale aus:

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = v_d - v_{t(pp)} = v_d - k_{t(pp)} \cdot [P\cdot]^2 \quad \text{Gleichung 14}$$

Da diese Geschwindigkeit im stationären Zustand gleich Null ist, erhält man:

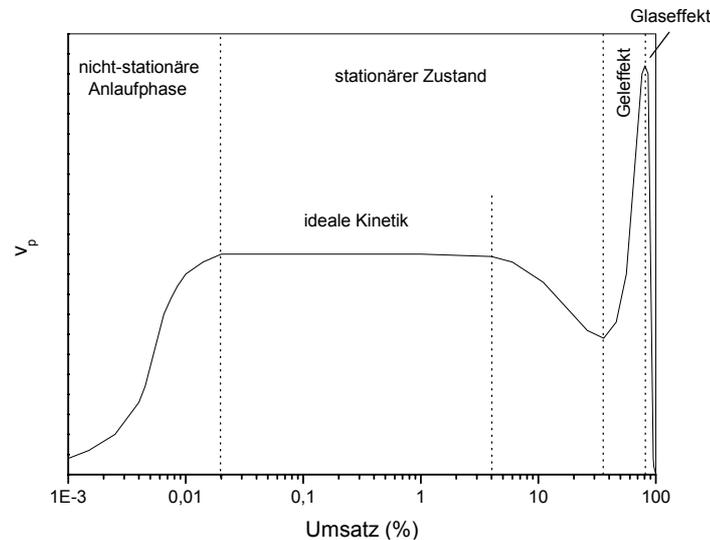
$$[P\cdot]_{stat} = \sqrt{\frac{v_d}{k_{t(pp)}}} \quad \text{Gleichung 15}$$

### 2.1.4 Idealkinetik

In der Idealkinetik der radikalischen Polymerisation wird nach einer Anlaufphase bei Umsätzen von bereits 0,001 - 0,1 % der stationäre Zustand erreicht. In dieser Phase entspricht die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{br}$  annähernd der Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$ :

$$v_{br} = -\frac{d[M]}{dt} \approx v_p = k_p \cdot [P\cdot] \cdot [M] \quad \text{Gleichung 16}$$

Im Bereich der idealen Kinetik herrscht praktisch eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit, da die Radikalkonzentration konstant und der Monomerverbrauch sehr gering ist und damit praktisch der Anfangskonzentration entspricht.



**Abbildung 3** Schematische Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$  vom Monomerumsatz bei der radikalischen Polymerisation (nach [10])

Ist ein gewisser Anteil des Monomers verbraucht, sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder ab. Bei Umsätzen von 20 - 60 % steigt die Geschwindigkeit  $v_p$  wiederum stark an. Dieses als Geleffekt bezeichnete Verhalten beruht auf einem Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung bei hohen Umsätzen, bei denen die diffusionskontrollierten Abbruch- und Disproportionierungsreaktionen abnehmen. Die Diffusion von Monomer wird dagegen kaum gehindert. Erst bei Erreichen einer sehr hohen Viskosität nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder ab, da dann auch infolge des Glaseffektes die Diffusion von Monomer behindert wird.

Für den stationären Zustand gelten besonders einfache kinetische Ausdrücke. Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

1. alle Reaktionen sind irreversibel
2. die Molmasse hat keinen Einfluss
3. es gibt nur Initiatorzerfall, Start-, Wachstums- und Abbruchreaktionen
4. Abbruch erfolgt durch Rekombination zweier Polymerradikale
5. die Initiatorkonzentration bleibt konstant und entspricht  $[I]_0$
6. die effektive Initiatorradikalkonzentration ist stationär, d. h. die Bildung erfolgt über Initiatorzerfall und der Verbrauch über Startreaktion

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für den Monomerverbrauch:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p = k_p \sqrt{2 \cdot f \cdot \frac{k_d}{k_{t(pp)}}} \cdot [M] \cdot \sqrt{[I]}$$

**Gleichung 17**

### 2.1.5 Kinetische Kettenlänge

Sofern keine Übertragung stattfindet, ist die kinetische Kettenlänge  $n_{kin}$  die mittlere Zahl an Monomermolekülen, die ein wachstumsfähiges Radikal polymerisiert, bevor es durch eine Abbruchreaktion inaktiviert wird.  $n_{kin}$  ist dann das Verhältnis zwischen Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeit:

$$n_{kin} = \frac{v_p}{v_t} \quad \text{Gleichung 18}$$

Bei Abbruch zwischen zwei Polymerradikalen erhält man unter Stationaritätsbedingungen mit Hilfe von Gleichung 3 und Gleichung 17:

$$n_{kin,pp} = \frac{v_p}{v_d} = \frac{k_p \cdot [M]}{\sqrt{2 \cdot f \cdot k_d \cdot k_{t(pp)} \cdot [I]}} \quad \text{Gleichung 19}$$

Die kinetische Kettenlänge nimmt somit mit der Monomerkonzentration zu und sinkt mit der Wurzel der Initiatorkonzentration.

## 2.2 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation

Wie schon 1965 von MATSUMOTO in [11] gezeigt werden konnte, ist neben der klassischen Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Tensiden auch eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (EEP) möglich. Diese Methode wird ohne Verwendung jeglicher Emulgatoren durchgeführt, wobei diese jedoch in situ gebildet werden. Die Stabilisierung des Polymerlatex erfolgt dabei über ionische Endgruppen, die üblicherweise aus dem Initiatorradikal stammen. Bei EEP von Styrol mit KPS konnten in [12] neben einem Hauptanteil von Sulfat-Endgruppen auch Carbonat- und Hydroxygruppen nachgewiesen werden. Diese hydrophilen Endgruppen führen zu einer Oberflächenladung des Latexpartikels, der somit gemäß der DLVO-Theorie elektrostatisch stabilisiert wird.

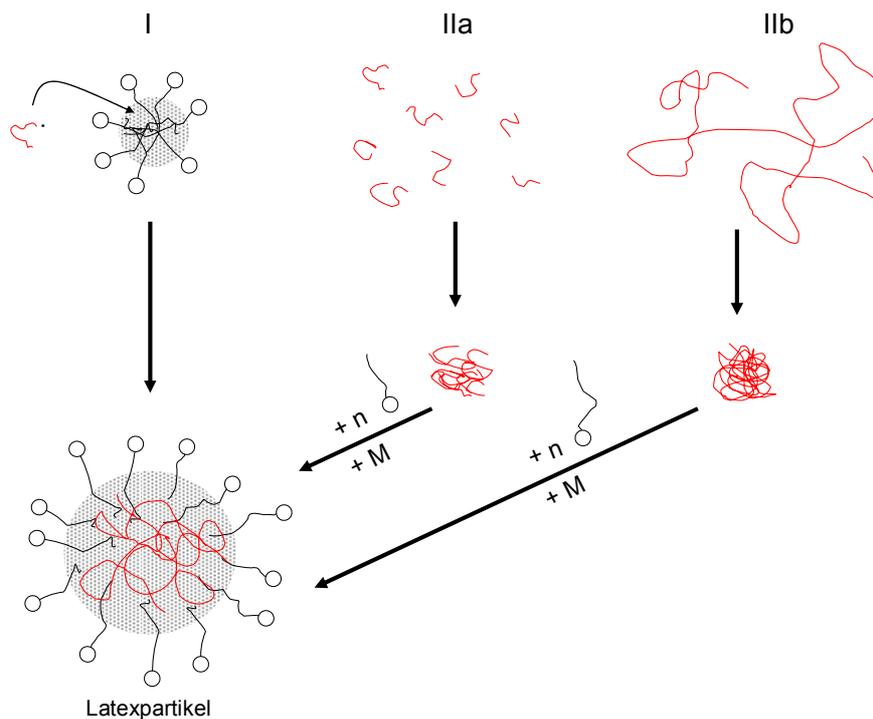
Die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation ist dabei nicht auf das in dieser Arbeit untersuchte System Styrol/KPS beschränkt, sondern mit den unterschiedlichsten Monomer/Initiator-Kombinationen möglich. Als Beispiel für Monomere seien hier Acrylmonomere genannt ([9, 13, 14]). Als Initiator können auch Ammoniumperoxodisulfat ([15]), Kaliumperoxodiphosphat ([16]) oder nichtionische wasserlösliche Initiatoren, wie beispielsweise Polyethylenglycol-Azo-Verbindungen ([17]), und wasserlösliche Makroradikale dienen. Die letzten beiden Verbindungen gestatten dabei in einfacher Weise die Synthese von Blockcopolymeren.

## 2.3 Zur Nukleierung im untersuchten System

Für die Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation werden verschiedene Modelle diskutiert ([18]). Diese Modelle lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

### I Heterogene Nukleierung:

Eines der ersten anerkannten Modelle zur klassischen Emulsionspolymerisation (mit Emulgator) wurde von HARKINS erarbeitet ([19]). In dieser Theorie wird ein heterogener Mechanismus angenommen. Zwar wird zu Beginn der Polymerisation von einer Initiierung sowohl in der wässrigen Phase als auch in den monomergequollenen Mizellen ausgegangen, als Ort der Teilchenbildung wird jedoch die Mizelle angesehen. Radikale aus der wässrigen Phase (Initiator- u. Polymerradikale) dringen dabei in Mizellen ein und polymerisieren dort mit dem enthaltenen Monomer. Durch Diffusion gelangen weiteres Monomer sowie weitere Radikale in die Mizellen, was zur Bildung der Latexpartikel führt. In diesem heterogenen Mechanismus der Teilchen- nukleierung spielen die Mizellen eine essenzielle Rolle. (vgl. I in Abbildung 4)



**Abbildung 4** Modelle der Teilchenbildung nach Kühn ([8]): I heterogene Nukleierung, II homogene Nukleierung

Das qualitative Modell von HARKINS wurde von SMITH und EWART quantifiziert ([20]). Aber auch die SMITH-EWART-Theorie kann eine Emulsionspolymerisation unterhalb der cmc (also auch im emulgatorfreien System) nicht erklären.

## II Homogene Nukleierung

Für die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von Vinylacetat stellte PRIEST ([21]) ein Modell der Teilchenbildung in der wässrigen Phase auf. Dieses Modell wird auch als „homogene“ Nukleierung bezeichnet, weil die Polymerketten „selbst“, d. h. ohne das Vorhandensein von Mizellen, nukleieren. Weitere Untersuchungen von HANSEN, UGELSTAD, FITCH und TSAI führten zur HUFT-Theorie, deren zentrale Aussage ist:

$$\frac{dN}{dt} = a v_i - v_a - v_c$$

**Gleichung 20**

Dabei ergibt sich die Änderung der Teilchenzahl  $N$  aus den Geschwindigkeiten der Initiierung in der wässrigen Phase  $v_i$  (durch den Faktor  $a$  werden Nebenreaktionen berücksichtigt), der Adsorption von Oligomeren durch Latexpartikel  $v_a$ , sowie der Koagulation von Partikeln  $v_c$ . Diese Theorie geht von einem Ein-Teilchen-Mechanismus aus. Nach [22] erfolgt die Nukleierung der in der wässrigen Phase wachsenden Polymerkette, weil diese mit zunehmender Kettenlänge unlöslicher in der kontinuierlichen Phase wird (vgl. IIb in Abbildung 4). Diese Kettenlänge wird auch als kritische Kettenlänge  $j_{cr}$  bezeichnet (Styrol:  $j_{cr} = 5$ ; [23])

Wie jedoch KÜHN in [8, 24] nachweisen konnte, erfolgt die Nukleierung bei der Emulsionspolymerisation von Styrol sowohl ober- als auch unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration nach einem Mehr-Teilchen-Mechanismus (vgl. IIa in Abbildung 4). PADTBERG zeigte in [9], dass der gleiche Mechanismus auch für die Emulsionspolymerisation stärker wasserlöslicher Monomere, wie Methylmethacrylat und Vinylacetat, gilt. In den untersuchten Systemen (wie der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol mit KPS) setzt die Teilchenbildung nach einer gewissen Nukleierungsdauer abrupt ein. Da dies auch bei der Anwesenheit von Tensiden unter- und oberhalb der cmc erfolgt, können die Mizellen als (einziger) Ort der Teilchenbildung und somit die heterogene Nukleierung ausgeschlossen werden. Mizellen dienen dabei nur als Emulgatorreservoir, die die entsprechenden Tensidmoleküle zur Stabilisierung der Latexpase liefern. Diese Theorie der *aggregativen Nukleierung* geht analog zur klassischen Nukleierungstheorie davon aus, dass eine Clusterbildung der Ausbildung einer neuen Phase vorausgeht. Eine wichtige Größe ist die Übersättigung  $S$ , die sich aus dem Quotienten von Konzentration  $c_{Lsg}$  und Löslichkeit  $c_{max}$  der nukleierenden Komponente errechnet.

$$S = \frac{c_{Lsg.}}{c_{max.}}$$

**Gleichung 21**

Nach [25] gilt für die freie Energie der Clusterbildung  $\Delta G_f$ :

$$\Delta G_f = -V_p \cdot \Delta G_m + \Delta G_s$$

**Gleichung 22**

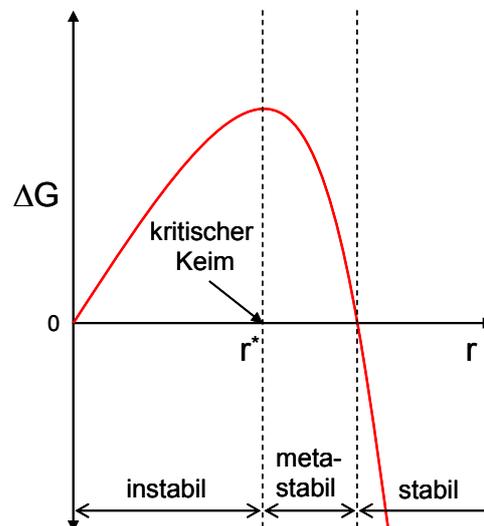
Dabei ist  $V_p$  das Partikelvolumen,  $\Delta G_m$  die freie Mischungsenergie der Komponente (Oligomer) in der kontinuierlichen Phase und  $\Delta G_s$  die freie Grenzflächenenergie des gebildeten Partikels. Die freie Grenzflächenenergie ist dabei immer positiv und wirkt somit dem Teilchenwachstum entgegen. Die freie Lösungsenergie ist unterhalb der

Übersättigung  $S = 1$  negativ, wird aber mit zunehmender Übersättigung positiv. Da die freie Grenzflächenenergie das Produkt aus Grenzflächenspannung und Oberfläche ist, lässt sich Gleichung 22 wie folgt umformulieren:

$$\Delta G_f = -V_p \cdot \Delta G_m + A_p \cdot \gamma$$

**Gleichung 23**

Das Volumen eines (sphärischen) Teilchens wächst schneller ( $V \sim r^3$ ) als dessen Oberfläche ( $A \sim r^2$ ), die resultierende freie Energie der Teilchenbildung ist somit erst positiv, nimmt aber ab einem bestimmten Partikelradius wieder ab. Dieser Radius wird auch als kritischer Radius  $r^*$  bzw. das entsprechende Teilchen als kritischer Keim bezeichnet. Der Verlauf von  $\Delta G_f$  ist in Abbildung 5 dargestellt. Keime einer Größe unterhalb des kritischen Keims sind dabei instabil. Ist dieser Punkt überschritten, ist der entsprechende Cluster metastabil, solange die freie Teilchenbildungsenergie positiv ist. Der Keim kann also wieder zerfallen bzw. durch weiteres Wachstum in den Bereich von negativen  $\Delta G_f$  gelangen, in dem ein Teilchen stabil ist.



**Abbildung 5** Die freie Energie der Teilchenbildung als Funktion des Radius nach BARRETT [25]

Wie TAUER und KÜHN ([8, 26]) zeigen konnten, lässt sich die Nukleierung bei der Emulsionspolymerisation von Styrol mit KPS analog zur klassischen Nukleierungstheorie beschreiben. Die Teilchenbildung erfolgt demnach nach einem Mehr-Teilchen-Mechanismus, wie in Abbildung 4, IIa dargestellt ist.

## 2.4 Ausgewählte Messmethoden

### 2.4.1 Trübungsmessung

Die Methode der Trübungsmessung lässt sich zur Bestimmung von Teilchengrößen und -zahlen einsetzen ([8]). Dabei wird die Abschwächung der elektromagnetischen Strahlung beim Durchgang durch die Probe im UV-Vis-Bereich gemessen. Der Zusammenhang zwischen Durchlässigkeit und Trübung besteht nach [27] aus:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\tau \cdot l} \quad \text{Gleichung 24}$$

Dabei gilt:

$$\tau = N \cdot C_{sca} \quad \text{Gleichung 25}$$

Die Trübung ist somit direkt proportional zur Teilchenzahl  $N$  sowie zum Streuquerschnitt  $C_{sca}$ . Der Streuquerschnitt ist weiterhin proportional zum Quadrat des Partikelvolumens  $V$ :

$$C_{sca} = \frac{24\pi^2 V_p^2}{\lambda^4} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad \text{Gleichung 26}$$

Nach [27] gilt Gleichung 25 nur bei RAYLEIGH-Streuung ( $d < \lambda/20$ ) sowie monodispersen Partikeln. Die erste Bedingung ist mit  $d < 20$  nm für den Bereich der Polymerisation in der wässrigen Phase hinreichend erfüllt. Eine monodisperse Teilchengrößenverteilung stellt jedoch nur eine Näherung des Sachverhaltes dar.

Da die RAYLEIGH-Bedingung bei größeren Teilchen nicht mehr erfüllt ist ( $d > 27$  nm für  $\lambda = 546$  nm), können einfache Ausdrücke wie Gleichung 26 nicht mehr verwendet werden. Vielmehr errechnet sich die spezifische Trübung ( $\tau/c$ ) für verdünnte Lösungen sphärischer Partikel nach [28] wie folgt:

$$\frac{\tau}{c} = \frac{4\pi \cdot n_w}{\lambda \cdot \rho_p} \cdot f(\alpha, m) \quad \text{Gleichung 27}$$

Die Funktion  $f(\alpha, m)$  ergibt sich aus der MIE-Theorie und ist für verschiedene Werte von  $\alpha$  und  $m$  tabelliert. Für Werte des Größenparameters  $\alpha$  im Bereich von  $0 < \alpha < 1$  gilt dabei folgende Näherung:

$$f(\alpha, m) = \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \left( \frac{\pi \cdot n_w \cdot d_p}{\lambda} \right)^3 \quad \text{Gleichung 28}$$

Mit Hilfe von tabellierten Werten für  $m$  und  $\alpha$  lassen sich somit Partikelgrößen aus Trübungsdaten errechnen.

## 2.4.2 Statische Lichtstreuung

### 2.4.2.1 Klassische Methoden

Die Methode der statischen Lichtstreuung ermöglicht die Bestimmung von Molmassen  $M_w$  bzw. Trägheitsradien  $r_g$  von kolloidalen Partikeln. Die Tatsache, dass Partikel elektromagnetische Strahlung streuen, lässt sich dabei zur Informationsgewinnung ausnutzen. Das Messprinzip der verschiedenen Streumethoden beruht auf einer Abhängigkeit der gemittelten Streuintensität vom Streuvektor  $\vec{q}$ . Der Betrag des Streuvektors ist abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Streuwinkel  $\theta$ .

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Gleichung 29}$$

Bei einem statischen Lichtstreuexperiment werden die Streuintensitäten der Probe in Lösung bei verschiedenen Streuwinkeln  $\theta$ , also in Abhängigkeit von  $q$  gemessen. Die Streuintensität wird als reduzierte Streuintensität, dem RAYLEIGH-Verhältnis  $R_q$ , angegeben. Diese errechnet sich bei vertikal polarisiertem Licht nach

$$R_q = \frac{16\pi^2 \alpha^2 N}{V \cdot \lambda^4} \quad \text{Gleichung 30}$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $N$  die Teilchenzahl der im streuenden Volumen  $V$  befindlichen Partikel ist.

Für polydisperse Systeme sehr großer Verdünnungen (Konzentration  $c \rightarrow 0$ ) gilt die Beziehung

$$\frac{R_q}{K \cdot c} = M_w \cdot P_z(q) \quad \text{Gleichung 31}$$

mit der optischen Konstante  $K$  (Kontrastfaktor), des Gewichtsmittels der Molmasse  $M_w$  sowie der Streufunktion  $P_z(q)$ . Durch eine Reihenentwicklung gelangt man für polydisperse Streufunktionen  $P_z(q)$  zu dem Ausdruck

$$P_z(q) = 1 - \frac{q^2 \cdot \langle s_z^2 \rangle}{3} + \dots \quad \text{Gleichung 32}$$

der unabhängig von Annahmen zu Struktur und Polydispersität gilt.  $\langle s^2 \rangle$  ist dabei das z-Mittel des Quadrats des Trägheitsradius ( $r_g = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$ ).

Aus Gleichung 31 und Gleichung 32 folgt:

$$\frac{R_q}{K \cdot c} = M_w \cdot \left( 1 - \frac{q^2 \cdot r_g^2}{3} + \dots \right) \quad \text{Gleichung 33}$$

$R/Kc$  ist im Experiment nur in einem begrenzten Winkelbereich zugänglich, der nicht bei  $\theta = 0$  beginnt. Nach Erhalt der experimentellen Streukurve in Abhängigkeit von Streuwinkel  $\theta$  (also von  $q$ ) und einer Extrapolation auf den Streuvektor  $q = 0$  kann man im Anfangsbereich das Massenmittel  $M_w$  aus dem Ordinatenabschnitt sowie den Trägheitsradius  $r_g$  aus dem Anstieg (bei  $q \rightarrow 0$ ) bestimmen.

Auf dieser Basis beruhen die klassischen Auswertemethoden der statischen Lichtstreuung, die also modellunabhängig  $M_w$  und  $r_g$  liefern. Das Hauptproblem einer solchen Vorgehensweise besteht in der Schwierigkeit einer sicheren Extrapolation, weil mit zunehmender Teilchengröße die Streukurven stärker gekrümmt werden und beliebig kleine Winkel messtechnisch nicht zugänglich sind. Außerdem erhält man keine Aussagen zur Polydispersität, zu Polymerpackungsdichten oder zu evtl. geringem Auftreten großer Partikel (Aggregate...).

Daher ist die Anwendbarkeit der klassischen Lichtstremethoden auf kleine Teilchengrößen ( $r_g < 50$  nm) beschränkt, in denen die Streufunktion nahezu linear und damit eine Extrapolation gegen  $q = 0$  relativ sicher möglich ist.

#### 2.4.2.2 Modellinterpretation

Die Methode der modellskalierten Interpretation, auch Masterkurven-Methode genannt, ermöglicht statische Lichtstreuanalysen in dem klassisch nicht mehr zugänglichen Bereich stark gekrümmter Streukurven. Diese Methode beruht auf dem Fit gemessener Streukurven mit theoretisch berechneten.

Im Rahmen der RAYLEIGH-DEBYE-Näherung haben Partikelformfaktoren verschiedener Strukturmodelle die Gemeinsamkeit, dass ihr Argument das Produkt des Streuvektors  $q$  mit dem charakteristischen Größenparameter  $a$  ist ([29]).

$$P(q) = P(q \cdot a) = P(u) \quad \text{Gleichung 34}$$

Die Definition des Größenparameters  $a$  (Partikelradius bei Kugeln) hängt dabei vom benutzten Strukturtyp ab. Das gilt auch für polydisperse Systeme

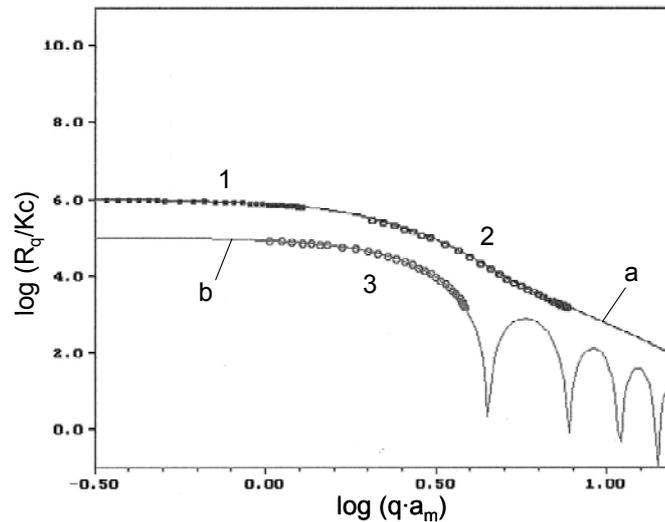
$$P_z(q) = P_z(q \cdot a_m) = P_z(u) \quad \text{Gleichung 35}$$

wobei  $a_m$  der charakteristische Größenparameter in der entsprechenden Verteilungsfunktion ist. Die Abhängigkeit von Produkt  $u = q \cdot a_m$  bedeutet, dass die Streufunktion  $P_z$  mit  $a_m$  skaliert. Eine doppelt logarithmische Darstellung von  $\log(R/Kc)$  gegen  $\log(u)$  entkoppelt die multiplikative Verknüpfung zu einer additiven:

$$\log \frac{R_q}{K \cdot c} = \log M_w + \log P(u) \quad \text{bzw.} \quad \log u = \log q + \log a_m \quad \text{Gleichungen 36}$$

Das bedeutet, dass es Master-Streukurven bestimmten Strukturtyps und fester Polydispersität gibt, die sich markant voneinander unterscheiden. Das Vergleichen der experimentellen Streukurve in der Darstellung  $\log(R/Kc)$  über  $\log(q)$  mit solchen Masterkurven bietet die Basis eines einfachen Interpretationsalgorithmus. Anhand

der Form der experimentellen Streukurve wählt man eine passende Masterkurve aus, d. h. man entscheidet sich für Strukturtyp und Polydispersität. Die experimentelle Kurve wird dann achsenparallel längs der ausgewählten Masterkurve verschoben, bis Anpassung gegeben ist. Die Abszissenlage der experimentellen Streukurve gibt dann  $a_m$  wieder, während die Ordinatenlage Auskunft zu  $M_w$  gibt. Abbildung 6 verdeutlicht das Prinzip.



**Abbildung 6** Darstellung der Anpassung von (fiktiven) Messkurven an Modellkurven nach ROTHER ([29]):

Messkurven: **1** - Kugel ( $\sigma = 0,3$ ;  $r = 50$  nm), **2** - Kugel ( $\sigma = 0,3$ ;  $r = 300$  nm) u. **3** - Kugel ( $\sigma = 0$ ;  $r = 150$  nm)

Modellkurven: **a** - Kugel ( $\sigma = 0,3$ ), **b** - Kugel ( $\sigma = 0$ )

Messkurven unterschiedlicher Polydispersität liegen auf unterschiedlichen Masterkurven (1 u. 3), Messkurven unterschiedlicher Größe auf der gleichen (1 u. 2).

Die Methode der skalierten Modellinterpretation ermöglicht somit Teilchengrößenbestimmungen von großen Partikeln ( $r > 50$  nm), die über die klassischen Extrapolationsmethoden der statischen Lichtstreuung nicht mehr zugänglich sind. Sie bietet sichere Extrapolation  $q \rightarrow 0$ , natürlich die Bestimmung von  $M_w$  und  $r_g$ , und gestattet Aussagen von Strukturtyp und Polydispersität. Sie ermöglicht eine Auftragung beim Vorliegen bimodaler Systeme und Aussagen zu den Parametern der Komponenten. Für detailliertere Informationen sei auf folgende Arbeiten verwiesen: [29-32]

### 2.4.3 Dynamische Lichtstreuung

Das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung beruht auf einer Linienverbreiterung der Streustrahlung von Partikeln (DOPPLER-Effekt) in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit, die wiederum auf deren Größe schließen lässt. Dynamische Lichtstreuexperimente werden heute mit Laser-Lichtquellen in der Zeit-Domäne durchgeführt. Dynamische Eigenschaften von streuenden Objekten lassen sich ebenso aus FOURIER-transformierten Spektren ermitteln ([33]). Letztere werden durch die Autokorrelationsfunktion  $G(t)$  der Streuintensität  $I_s$  wiedergegeben. Diese Autokorrelationsfunktion ist ein Durchschnittswert des Produktes der Intensität zu einer beliebigen Zeit  $I_s(t)$  mit der einer späteren Zeit  $I_s(t')$ :

$$G(t) = \langle I_s(t) \cdot I_s(t') \rangle \quad \text{Gleichung 37}$$

Der Korrelationsabfall korreliert dabei mit der BROWN'schen Molekularbewegung der streuenden Teilchen. Daher steht die charakteristische Korrelationszeit  $\tau$  eines Streuers in Beziehung mit dessen Diffusionskoeffizienten.

In der Praxis wird die Messkurve der Autokorrelationsfunktion an folgende Exponentialgleichung angepasst:

$$G(t) = A + B \cdot e^{-2\Gamma t} \quad \text{Gleichung 38}$$

Die Korrelationsrate  $\Gamma$  ergibt sich dabei aus:

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad \text{Gleichung 39}$$

Der Betrag des Streuvektors  $q$  errechnet sich aus dem Streuwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Lichtquelle:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Gleichung 40}$$

Somit lässt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  der Partikel aus der Autokorrelationsfunktion bestimmen. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten ist die Berechnung des hydrodynamischen Radius  $r_H$  (bzw. Durchmessers  $d_H$ ) möglich. Für unabhängige Partikel (hohe Verdünnung) kann dazu die STOKES-EINSTEIN-Gleichung angewendet werden.

$$D_0 = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot d_H} \quad \text{Gleichung 41}$$

$D_0$  ist dabei der Diffusionskoeffizient beim Streuvektor  $q = 0$ ,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels. Der hydrodynamische Durchmesser  $d_H$  entspricht dem Durchmesser eines sphärischen Teilchens mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten.

## 3 Experimentelles Setup und Optimierungen

### 3.1 Die Polymerisationen

Das in dieser Arbeit untersuchte System ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von Styrol. Dabei wird eine wässrige Styrollösung mit Kaliumperoxodisulfat initiiert. Nach Ausbildung der Polymerphase durch Nukleierung wird diese durch die hydrophilen Endgruppen (Sulfat-, Carbonat- u. Hydroxygruppen) stabilisiert.

#### 3.1.1 Der Standardversuch im Teflonreaktor

Als Standardversuch wurde in Anlehnung an [8, 9] die folgende Prozedur im Teflonreaktor durchgeführt:

390 ml *Reinstwasser* (PURELAB PLUS) werden bis zum Siedepunkt erhitzt und anschließend unter Vakuum entgast. Das so behandelte Wasser wird bei einer Temperatur  $\vartheta >$  Reaktionstemperatur in den vortemperierten Reaktor überführt. Anschließend erfolgt die thermische Equilibrierung des Systems. Wenn die konstante Reaktionstemperatur von 70 °C erreicht ist, werden die entsprechenden Messgeräte (vgl. 3.2) synchron gestartet.

Die *Monomerzugabe* von 3,3 g Styrol erfolgt über eine Glocke, die die freie Styrolphase auf der wässrigen Phase räumlich fixiert (vgl. Abbildung 9 b - 1). Die Dauer des Kontaktes von Monomer mit Wasser, hier als „Equilibrierungszeit“ bezeichnet, wurde von 1 bis 460 min variiert. Dabei betrug die Standardequilibrierungszeit 120 Minuten.

Die *Reaktion* wird mit der Injektion von 10 ml einer KPS-Lösung (üblicherweise 25 mmol/l) initiiert.

Die *Polymerisation* wird über Leitfähigkeit und Transmission verfolgt. Wenn die Transmission unter 5 % sinkt, wird der Versuch abgebrochen. Üblicherweise erfolgt nach diesem Wert nur noch geringes bzw. kein Teilchenwachstum des entstandenen Latex mehr.

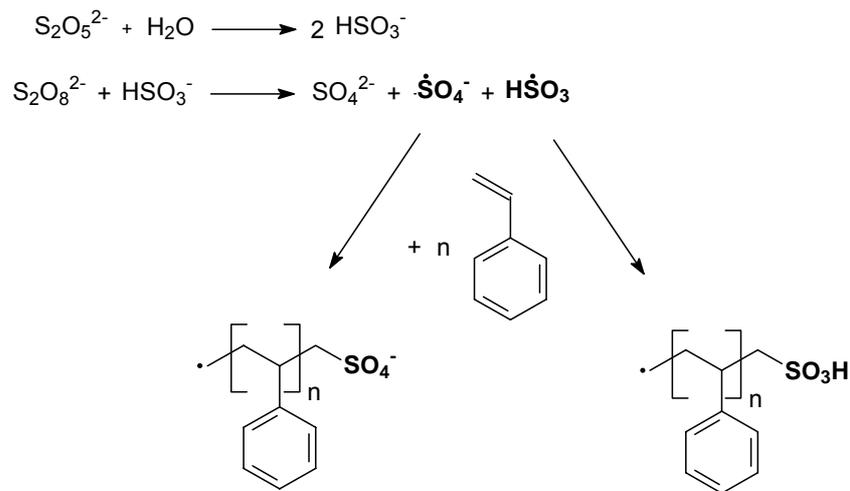
Der *Polystyrol-Latex* wird abgekühlt und überschüssiges Monomer von der wässrigen Phase mit einer Pipette abgetrennt.

#### 3.1.2 Redoxinitiierung in Lichtstreueküvetten

Die Zerfallsgeschwindigkeit von KPS ist bei Raumtemperatur zu gering, um Emulsionspolymerisationen in moderaten Zeitspannen durchführen zu können. Die Messung der statischen Vielwinkellichtstreuung oder auch Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) ist aufgrund der verwendeten Apparatur nur bei Raumtemperatur

möglich. Daher ist eine zum Standardversuch analoge Polymerisationsreaktion zu finden, die bei 25 °C durchführbar ist.

Die Initiierung mit KPS ist sowohl thermisch (wie im Standardversuch) als auch mittels eines Redoxsystems möglich. Es wurde nach [12] ein System KPS und Natriummetabisulfit ( $\text{Na}_2(\text{SO}_3)_2$ ) gewählt und für Reaktion in MALLS-Küvetten (25 °C; ohne Rührung) modifiziert. Im Reaktionsschema in Abbildung 7 ist die Radikalbildung dargestellt. Im Unterschied zur thermischen Initiierung bilden sich zwei verschiedene Radikale. Neben dem Sulfatradikalanion entsteht auch ein Sulfitradikalanion. Diese beiden Spezies können gleichsam als Kettenstarter agieren, wie durch Endgruppenanalysen in [12] nachgewiesen werden konnte.



**Abbildung 7** Reaktionsschema für die redoxinitiierte Polymerisation von Styrol mit KPS

Der Standardversuch für Messungen mit MALLS wurde wie folgt durchgeführt:

Reinstwasser wurde entgast, wie beim Standardversuch beschrieben. Zu 100 ml entgastem Wasser wurden bei etwa 70 °C 1,5 g Styrol hinzugegeben.

Die Mischung wurde abgedeckt und bis zu 5 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) mittels Magnetrührer gerührt. Dabei war die Rührgeschwindigkeit mit 70 upm so gering gewählt, dass es zu keiner makroskopischen Vermischung der beiden Phasen kam.

Zur Styrollösung wurden 2 ml 25 mmol/l KPS- sowie 3 ml 50 mmol/l MBS-Lösungen gegeben. Anschließend wurde noch ca. 1 Minute gerührt.

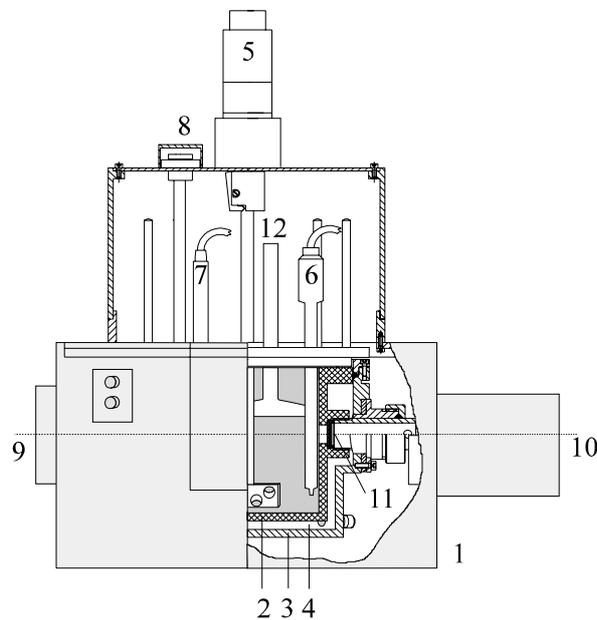
Von der Stammlösung wurden 10 ml durch einen 0,8  $\mu\text{m}$  Spritzenvorsatzfilter in die MALLS-Küvette überführt.

Zur Reaktionsmischung wurde vorsichtig 1 Tropfen Styrol gegeben und die Datenaufnahme gestartet.

## 3.2 Apparatives

### 3.2.1 Der Reaktor

Für einen Großteil der Experimente im Rahmen dieser Dissertation wurde in Anlehnung an andere Arbeiten [8, 9, 34] ein spezieller Reaktor verwendet. Dieser Reaktor ist aus Teflon gefertigt, da dieses Material nach [35] im Vergleich zu Edelstahl und Glas den geringsten Einfluss auf das Nukleationsverhalten hat. Der Reaktor ist temperierbar und besitzt einen speziellen Teflon-Rührer. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau ist es möglich, verschiedene Größen simultan, also online, d. h. während der durchgeführten Reaktion zu messen. Zum Einsatz kamen dabei die Messung von: Temperatur, Durchlässigkeit, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung sowie Teilchengrößen mittels dynamischer Lichtstreuung.

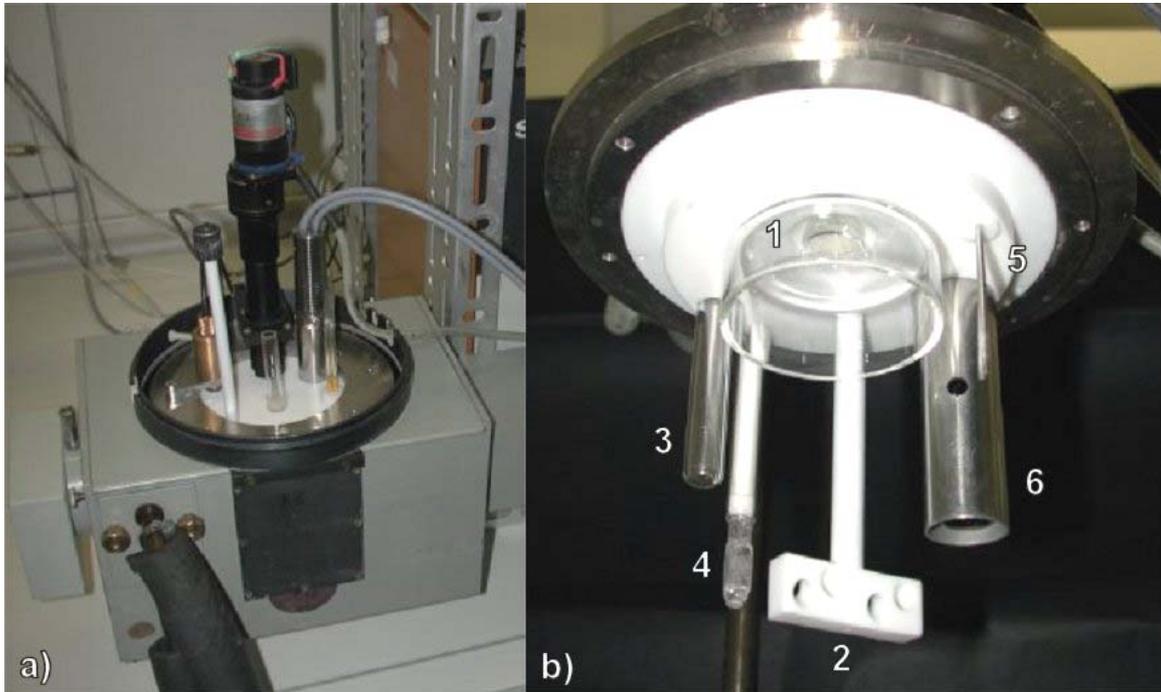


**Abbildung 8** Reaktor nach [8]: 1 - Gehäuse, 2 - innerer Teflonmantel, 3 - äußerer Teflonmantel, 4 - Thermostatierflüssigkeit, 5 - Motor mit Rührer, 6 - Sonde für Leitfähigkeit, 7 - Temperatursensor, 8 - Ventil f. Probenahme/Initiierung, 9 - Detektor, 10 - Lichtquelle, 11 - Einlassfenster, 12 - Monomerglocke

Die wichtigsten analytischen Messmethoden im Falle der untersuchten Polymerisationsreaktionen sind dabei die Transmissionsmessung sowie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 8). Die Transmission kann in einem Wellenlängenbereich von 340 - 620 nm gemessen und zur Berechnung von Teilchenzahl bzw. -größe herangezogen werden ([36-38]). Die Schichtdicke der Apparatur beträgt 9,8 cm. Die elektrische Leitfähigkeit ist, wie in [8] gezeigt wurde, eine sehr sensible Größe zur Indikation von Partikelnukleierung.

In [9] wurden weitere online-Messmethoden in die Apparatur integriert (vgl. 3 u. 5 in Abbildung 9). Ein Blasenensiometer macht die kolloidchemisch wichtige Größe Oberflächenspannung zugänglich ([39]). Die faseroptische dynamische Lichtstreuung FOQELS erlaubt Aussagen zur Änderung der Teilchengrößen während der Polyme-

risation. Ein grundlegendes Problem stellt hier allerdings die Rührung dar, die im Idealfall der Polymerisation und so auch im hier beschriebenen Standardversuch Anwendung findet. Dynamische Lichtstremessungen beruhen auf Teilchenbewegungen durch Diffusion, die natürlich durch eine Scherung der Probe mittels Rührung empfindlich gestört werden.



**Abbildung 9** a) Reaktor der letzten Ausbaustufe mit allen Mess-Sonden  
 b) Deckelplatte mit 1 - Monomerglocke, 2 - Rührer, 3 - FOQELS-Sonde, 4 - Sonde für Leitfähigkeit und Temperatur, 5 - Blasenmessgerät und 6 - Hellma UV-Vis-Sonde

Zusätzlich zu den schon beschriebenen Messmethoden wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Messsonde in die Versuchsanordnung aufgenommen. Eine UV-Vis-Tauchsonde (Hellma) kann über ein Lichtleiterkabel an ein entsprechendes Spektrometer angeschlossen werden (vgl. 6 in Abbildung 9). Damit ist es möglich, je nach verwendetem Spektrometer, vollständige Spektren online aufzunehmen, während das bereits im Reaktor integrierte SPEKOL 11 nur die Transmissionsmessung bei einer Wellenlänge erlaubt.

### 3.2.2 Online UV-Vis-Spektroskopie

Wie andere Arbeiten ([8, 9]) gezeigt haben, ist ultraviolette bzw. sichtbare Strahlung eine hervorragende Sonde zur Verfolgung von Nukleierungsprozessen. Durch Trübungsmessungen sind Teilchenzahl  $N$  bzw. Teilchengröße  $d$  zugänglich ([36-38]). Allerdings muss dabei jeweils eine der beiden Größen bekannt sein. Des Weiteren tritt beim untersuchten System zum Zeitpunkt der Nukleierung ein interessanter Effekt auf: Dieser so genannte JUMBO-Effekt äußert sich in einem Anstieg der Durch-

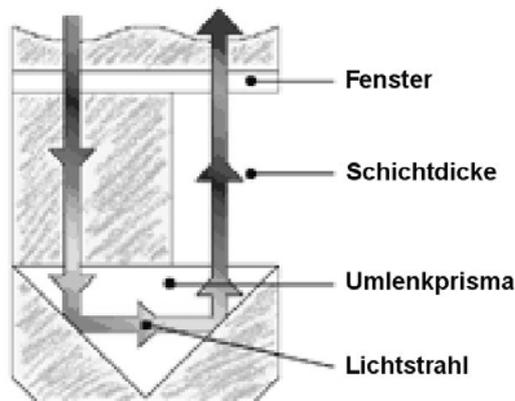
lässigkeit der Reaktionslösung auf über 100 % im Zeitbereich der Teilchenbildung. Wellenlängenabhängige Transmissionsmessungen könnten zur Aufklärung dieses Effekts beitragen.

Mit der vorhandenen Anlage (Abbildung 8) war zwar die Variation der Wellenlänge im UV-Vis-Bereich möglich, allerdings nur in einem Spektrum von 340 - 620 nm; auch kann jeweils nur eine Wellenlänge aufgezeichnet werden. Eine simultane Messung von verschiedenen Wellenlängen und ein erweitertes Spektrum im ultravioletten Bereich von  $\lambda < 340$  nm sollten hier neue Erkenntnisse bringen, auch wären damit kinetische Messungen von UV-aktiven Substanzen (Styrol:  $\lambda_{\max} = 290$  nm; Benzylradikal:  $\lambda_{\max} = 318$  nm [40]) möglich.

Für die zusätzlichen UV-Vis-Messungen kam das Einstrahlgerät SPECORD 30 zum Einsatz. Dieses Spektrometer deckt das UV-Vis-Spektrum von 300 nm bis 1100 nm ab. Mit Hilfe von Lichtleitern kann eine spezielle Sonde der Firma Hellma in den Strahlengang eingekoppelt werden (vgl. Abbildung 9).

Die Hellma-Standard-Tauchsonde (Abbildung 10) ist für die Labormesstechnik bestens geeignet. Der kollimierte Lichtstrahl durchdringt das zu untersuchende Medium wie bei einer Küvettenmessung nur einmal. Die Verwendung eines Umlenkprismas mit zwei totalreflektierenden Flächen führt zu sehr geringen Streulichtwerten.

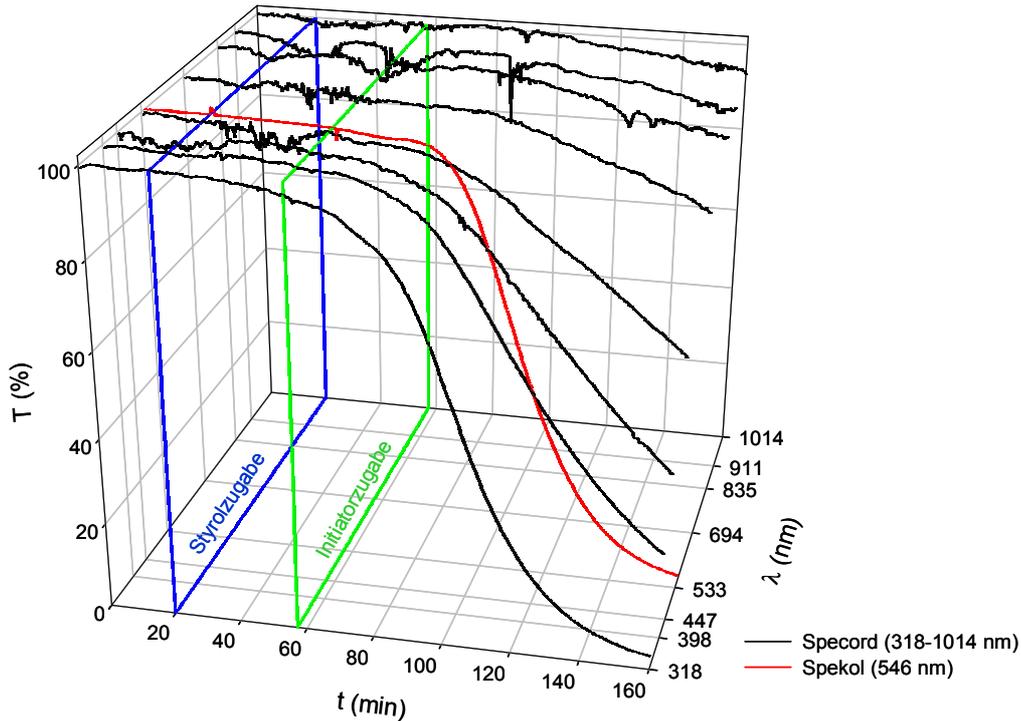
Der Messkopf ist aus Quarzglas SUPRASIL<sup>®</sup> 300 und wird über einen Kalrez<sup>®</sup>-O-Ring in das Edelstahlloberteil eingepasst. Die abnehmbare Metallhülse schützt die Tauchsonde vor Beschädigung und reduziert die Einstrahlung von Fremdlicht.



**Abbildung 10** Schematische Darstellung der UV-Vis-Tauchsonde

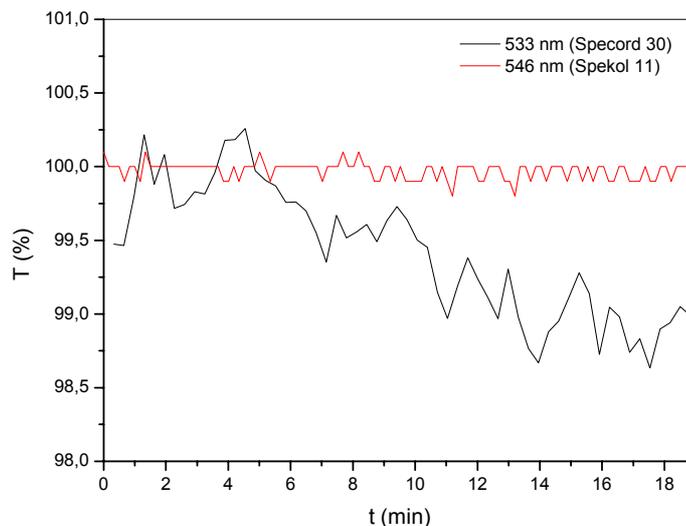
Mit der neuen Messanordnung ist es möglich, sowohl komplette Spektren als auch mehrere ausgewählte Wellenlängen über den gesamten Reaktionsverlauf aufzuzeichnen.

Abbildung 11 zeigt die mittels SPECORD 30 aufgenommenen UV-Vis-Messergebnisse eines ausgewählten Standardexperiments. Dargestellt ist die Entwicklung der Durchlässigkeit mit der Zeit für verschiedene Wellenlängen. Als Vergleichskurve dient hierbei die simultan aufgezeichnete Kurve des SPEKOL 11 bei 546 nm.



**Abbildung 11** Transmissionskurven eines Standardversuchs für verschiedene Wellenlängen - Vergleich SPEKOL 11 / SPECORD 30

Der Vergleich der Daten zeigt teilweise eine starke Streuung der mit dem SPECORD 30 gemessenen Transmissionswerte. Die Messkurve, die mittels SPEKOL 11 aufgenommen wurde, streut dagegen viel weniger. Um diese Streuung zu quantifizieren, wurde der Anfangsbereich der Messung vor Zugabe des Monomers genauer betrachtet. In diesem Zeitraum ist die gesamte Apparatur bereits im thermischen Gleichgewicht, es sind aber weder Monomer noch Initiator enthalten. Über den Zeitraum von 0 - 19 min wurde die Datenreihe des SPECORD 30 (533 nm) mit der des SPEKOL 11 (546 nm) verglichen (vgl. Abbildung 12).



**Abbildung 12** Messgenauigkeit von SPEKOL 11 und SPECORD 30 bei vergleichbarer Wellenlänge

In Tabelle 1 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Stichproben aus Abbildung 12 gegenübergestellt. Hier zeigt sich eine deutlich höhere Standardabweichung für die Messwerte des SPECORD 30.

**Tabelle 1** Streuung der Transmission

	Mittelwert $\bar{x}$	Standardabweichung $\sigma_x$
SPECORD 30 ( $\lambda = 533 \text{ nm}$ )	99,42	0,44
SPEKOL 11 ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ )	99,97	0,06

Die Empfindlichkeit der Transmissionsmessung ist bei der neu angewendeten Messmethode mittels SPECORD 30 etwa 7mal geringer (bzgl. Standardabweichung) gegenüber der herkömmlichen Messung mit SPEKOL 11. Dies ist einerseits auf die geringere Schichtdicke der verwendeten Hellma-Sonde (1 cm gegenüber 9,8 cm) und andererseits auf Verluste im optischen System (Lichtleiter) zurückzuführen.

Trotz starker messtechnischer Streuung bei Transmissionsmessungen über SPECORD 30 / Hellma-Sonde zeigen die Daten sehr deutlich eine stärkere Trübung bei kleineren Wellenlängen. Dies resultiert aus der Abhängigkeit der Streuintensität von der Wellenlänge:  $I_s \sim 1/\lambda^4$ .

### 3.2.3 Dynamische Lichtstreuung

#### 3.2.3.1 Messtechnische Verbesserung des Reaktorsetups

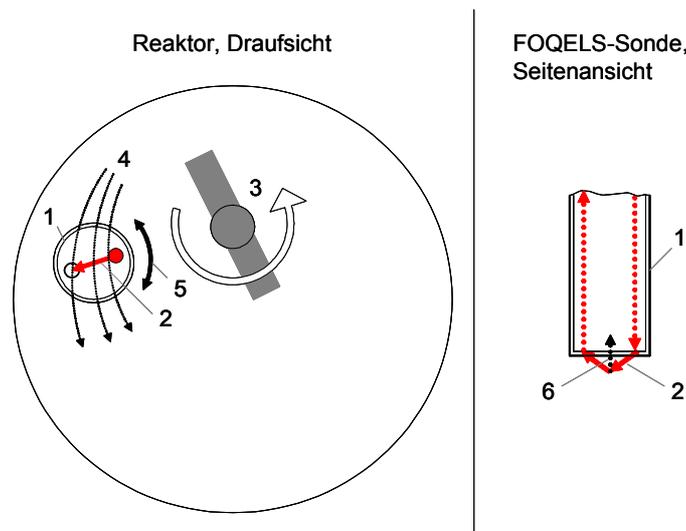
In [9] wurde die Methode der dynamischen Lichtstreuung zur Partikelgrößenanalyse in den Reaktor integriert. Mit dem FOQELS-Messgerät (*Fibre Optical Quasi Elastic Light Scattering*) der Firma Brookhaven können Korrelationsfunktionen über eine faseroptische Sonde in sehr kleinen Volumina ( $V_{\text{Probe}} \geq 0,5 \text{ ml}$ ) gemessen werden. Dabei stellt allerdings die Rührung der Probe ein grundlegendes Problem dar.

Dies ergibt sich aus der Methode selbst. Die Korrelationsfunktion spiegelt die Diffusionsgeschwindigkeiten von Teilchen wider, und die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten lassen wiederum Rückschlüsse auf die Partikelgrößen zu. Durch eine Scherung der Probe werden die enthaltenen Teilchen zusätzlich bewegt; daraus resultieren kürzere Korrelationszeiten und somit scheinbar größere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur ungerührten Probe. Bei der Standardauswertung (die allein Diffusion voraussetzt) ergeben sich für Messungen unter Rührung kleinere Partikelgrößen.

Es ist zwar möglich, Polymerisationen ungerührt durchzuführen, allerdings ist die Reaktionslösung dann nicht mehr als homogen anzusehen, und demzufolge bilden die Messergebnisse der verschiedenen Sonden nicht zwingenderweise das gleiche Ensemble ab. Auch konnte in [35] gezeigt werden, dass beispielsweise die Teilchengröße stark von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Auch um die Ergebnisse mit denen vorangegangener Arbeiten vergleichbar zu machen, ist eine Rührung im Standardversuch zwingend notwendig.

Zur Korrektur der zu kleinen scheinbaren Teilchengrößen gerührter Proben wurde in [9] eine einfache Methode vorgeschlagen. Die Verwendung eines Vorfaktors von 2,2 ergab für die untersuchten Latizes jedoch nur moderate Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit sollte der Messaufbau bzw. die Datenbehandlung der dynamischen Lichtstreuung mittels FOQELS dahingehend verbessert werden, dass sich Teilchengrößen während der Polymerisation im gerührten Reaktor hinreichend genau online bestimmen lassen.

Vorversuche zu dieser Arbeit zeigten, dass aufgrund systematischer Fehler ein einziger Vorfaktor zu sehr großen Fehlern bei der Teilchengröße führt. Vielmehr müsste der entsprechende Faktor für jede Messung neu bestimmt werden. Da der Lichtleiter bei [9] locker in einer Glashülse steckt, variiert dessen Ausrichtung zur vorbeiströmenden Lösung bei jedem Versuch (vgl. Abbildung 13).

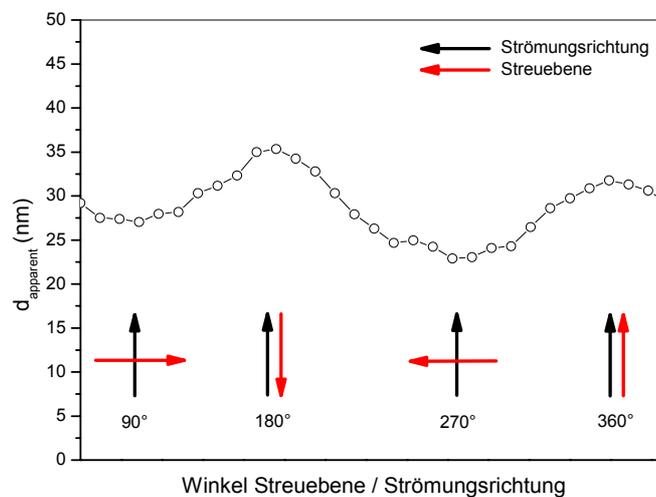


**Abbildung 13** Schematische Darstellung der FOQELS-Sonde im Reaktor: **1** - Lichtleiter-sonde in Glashülse; **2** - Strahlenverlauf des Lasers; **3** - Rührer mit Rühr-richtung; **4** - Hauptströmungsrichtung der detektierten Partikel; **5** - Variation des Winkels Streuebene/Strömungsrichtung; **6** - Streuvektor

Um den Einfluss des Winkels zwischen Streuebene und Strömungsrichtung auf die apparente Teilchengröße zu untersuchen, wurde eine Halterung für die Aufnahme der FOQELS-Sonde am Reaktordeckel angebracht. Diese Halterung erlaubt das Fixieren der Sonde bei jedem beliebigen (horizontalen) Winkel (vgl. Abbildung 9 a).

Die verbesserte Versuchsanordnung wurde zur Partikelgrößenmessung eines gerührten Polystyrol-Latex verwendet. Dabei betrug der mittlere Teilchendurchmesser der Probe 100 nm (bestimmt mittels FOQELS und NICOMP, ungerührt). Der Latex wurde bei 70 upm gerührt. Die Messung der Partikelgröße erfolgte dabei bei Varia-

tion des Winkels zwischen Streuebene und Strömungsrichtung von 0 - 360 °. Das in Abbildung 14 dargestellte Ergebnis zeigt eine periodische Abhängigkeit des gemessenen (apparenten) mittleren Teilchendurchmessers vom Winkel zwischen Streuebene und Strömungsrichtung des Latex. Generell sind die ermittelten apparenten Durchmesser, wie erwartet, deutlich kleiner als die realen. Dies resultiert, wie am Anfang des Kapitels beschrieben, aus dem erhöhten scheinbaren Diffusionskoeffizienten als Folge verstärkter Fluktuationen durch Rührung/Strömung zusätzlich zur BROWN'schen Molekularbewegung. Die sinusförmige Kurve in Abbildung 14 stellte allerdings ein unerwartetes Ergebnis dar, denn mit der Drehung der Lichtleitersonde verändert sich der Streuvektor nicht, da er senkrecht zum Reaktor steht (vgl. 6 in Abbildung 13).



**Abbildung 14** Apparente Teilchengrößen eines gerührten PS-Latex bei verschiedenen Ausrichtungen der FOQELS-Sonde zur Strömungsrichtung im Reaktor (70 upm;  $d_{H,0} = 100$  nm); die „Richtung“ der Streuebene  $\vec{r}_E$  ergibt sich  $\vec{r}_E = \vec{r}_0 + \vec{r}_s$  aus , wobei  $\vec{r}_0$  und  $\vec{r}_s$  die Ortsvektoren des einfallenden bzw. gestreuten Strahls sind

Da die gemessene apparente Teilchengröße von der Ausrichtung der FOQELS-Sonde abhängig ist, wurde die Sonde bei nachfolgenden Messungen bei einem Winkel von 180 ° zur Strömungsrichtung (Maximum; vgl. Abbildung 14) fixiert, um die Messergebnisse vergleichbar zu machen.

### 3.2.3.2 Dynamische Lichtstreuung an strömenden Systemen

Die Anwendung von Photonkorrelationsspektroskopie in strömenden Systemen wurde von mehreren Autoren behandelt ([41-46]). Der grundlegende Ansatz ist dabei die Trennung von Diffusions- und Konvektionsterm in der Autokorrelationsfunktion. In der Arbeit von CHOWDHURY et al. ([41]) wurde ein laminar strömender Polystyrol-Latex mittels PCS analysiert. Dazu wurde folgende, um einen Translationsterm

erweiterte Autokorrelationsfunktion verwendet:

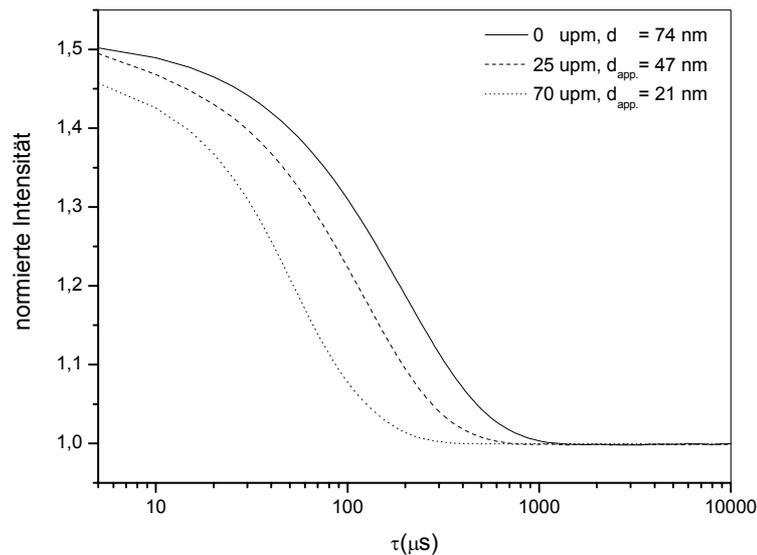
$$G(t) = 1 + A \cdot e^{-2Dq^2t} \cdot e^{\left(\frac{-v^2t^2}{w^2}\right)} \quad \text{Gleichung 42}$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, q der Streuvektor, v die Translationsgeschwindigkeit sowie w der Strahlquerschnitt. Die  $t^2$ -Abhängigkeit im Translationsterm führt dabei zu einem steileren Abfall der Korrelationsfunktion.

Mit Einführung der Parameter  $\Gamma_D = D \cdot q^2$  und  $\Gamma_T = v^2/w^2$  vereinfacht sich Gleichung 42 zu:

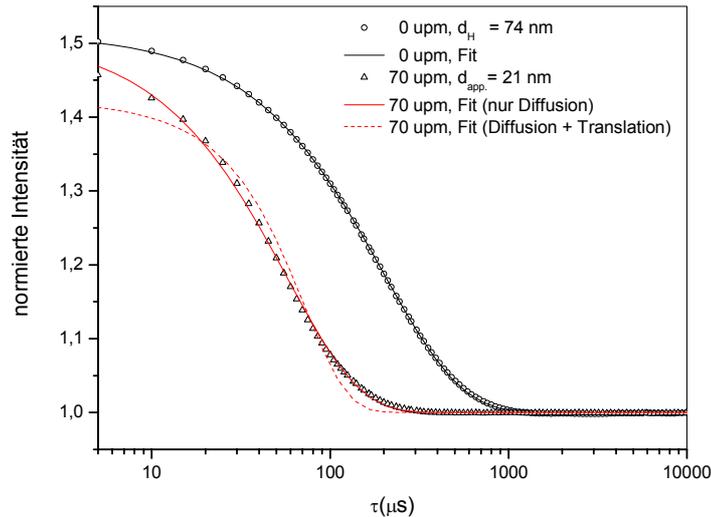
$$G(t) = 1 + A \cdot e^{-\Gamma_D t} \cdot e^{-\Gamma_T t^2} \quad \text{Gleichung 43}$$

Verwendet man diese Gleichung zum Fitten der mit FOQELS gemessenen Korrelationsfunktionen, sollte bei laminarer Strömung die Trennung von Diffusion und Translation möglich sein. Die in Abbildung 15 dargestellten Autokorrelationsfunktionen für einen PS-Latex ( $d_H = 74 \text{ nm}$ ) zeigen eine Abnahme der Korrelationszeit  $\tau$  mit Zunahme der Rührgeschwindigkeit.



**Abbildung 15** Vergleich der normierten Autokorrelationsfunktionen eines PS-Latex im Reaktor bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten,  $d = 74 \text{ nm}$

Durch Anpassen der Autokorrelationsfunktionen sollten sich die Einflüsse von Diffusion und laminarer Strömung (Translation) in Form der Parameter  $\Gamma_D$  und  $\Gamma_T$  quantifizieren lassen. Für den ungerührten Fall ( $G_0(t)$ ) ergibt sich  $\Gamma_D = 2,52 \cdot 10^{-3}$  sowie  $\Gamma_T = 2,95 \cdot 10^{-9}$ . Wird aber die Korrelationsfunktion des bei 70 upm ( $G_{70}(t)$ ) gerührten Latex gefittet, ergibt sich  $\Gamma_D = 8,60 \cdot 10^{-3}$  sowie  $\Gamma_T = 1,00 \cdot 10^{-6}$ . Die Tendenz weist auf gerichtete Strömung hin, jedoch sind die Fit-Parameter  $\Gamma_T$  in beiden Fällen um mehrere Größenordnungen geringer als für  $\Gamma_D$  und haben somit keinen relevanten Einfluss auf die Korrelationsfunktion. Die Diffusionsterme  $\Gamma_D$  unterscheiden sich allerdings erheblich. Setzt man  $\Gamma_D$  bei  $G_{70}(t)$  auf den aus  $G_0(t)$  bekannten Wert und hält diesen konstant, sollte die Anpassung den Wert für  $\Gamma_T$  liefern.



**Abbildung 16** Fit der Autokorrelationsfunktionen eines PS-Latex ( $d_H = 74$  nm), Vergleich von Diffusion und Diffusion + Translation

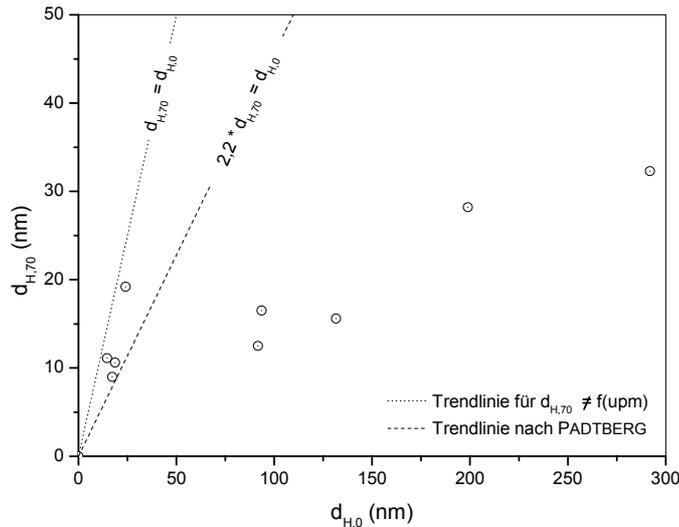
Wie in Abbildung 16 dargestellt, ist eine solche Anpassung nicht möglich. Die gestrichelte rote Linie stellt dabei die angepasste  $G_{70}(t)$  bei konstantem Diffusionsterm ( $\Gamma_D = 2,52 \cdot 10^{-3}$ ) dar. Ein guter Fit ist nur dann möglich, wenn auch  $\Gamma_D$  variiert wird. Dann geht allerdings  $\Gamma_T$  gegen 0 (kontinuierliche rote Linie). Es ist also nicht möglich, die in [41] vorgeschlagene Auswertung anzuwenden.

Die Steilheit des Abfalls von  $G_{70}(t)$  lässt sich über eine  $t$ -Abhängigkeit anpassen. Diese Abhängigkeit kann jedoch nicht mit einem  $t^2$ -Term simuliert werden. Die Trennung von Diffusionsterm und Translationsterm ist also nicht möglich, vielmehr erscheinen die Autokorrelationsfunktionen im gerührten System allein diffusionsbedingt (sie sind also pseudo-diffusionsbedingt). Diese Tatsache lässt den Umkehrschluss zu, dass im System keine laminare Strömung vorliegt.

Im verwendeten Reaktorsetup ist eine turbulente Strömung als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Die Form des Rührers (durchbrochener Blattrührer) sowie das Vorhandensein von Strombrechern (Leitfähigkeitssonde in Rührrichtung vor der FOQELS-Sonde) lassen nach [47] auf eine turbulente Strömung schließen.

Da aufgrund turbulenter Strömung die Diffusions- und Strömungsanteile der Autokorrelationsfunktionen von gerührten Latizes nicht separiert werden können, musste ein anderer Algorithmus zur Datenanalyse gefunden werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Rührung auf verschiedene Teilchengrößen wurden mehrere PS-Latizes mit und ohne Rührung vermessen. In Abbildung 17 sind die apparenten Partikelgrößen  $d_{H,70}$  als Funktion der wirklichen Partikelgrößen  $d_{H,0}$  dargestellt. Diese Abhängigkeit gilt allerdings nur beim speziell verwendeten Reaktor-Setup, d. h. bei gegebenen hydrodynamischen Verhältnissen.



**Abbildung 17** Abhängigkeit der apparenten Teilchengröße  $d_{H,70}$  (gerührt) von der hydrodynamischen Teilchengröße  $d_{H,0}$  (ungerührt) beim verwendeten Reaktorsetup

Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit des apparenten vom realen hydrodynamischen Durchmesser. Allerdings verläuft die Trendlinie nicht durch den Koordinatenursprung. Der Einfluss der Rührung ist also von der Partikelgröße abhängig. Während 300 nm Teilchen bei Rührung mit  $d_{H,70} = 30$  nm sehr viel kleiner erscheinen, ist der Unterschied zwischen  $d_{H,0}$  und  $d_{H,70}$  bei etwa 10 nm großen Teilchen nicht mehr erkennbar.

Die apparente Teilchengröße ist also bei sehr kleinen Partikeln ( $d < 20$  nm) weitgehend unabhängig von der Rührung. Eine Erklärung für diese Beobachtung lässt sich bei Annahme von turbulenter Strömung ableiten. Bei turbulenter Strömung unterscheidet man Makroturbulenzen  $\Lambda_T$  von Mikroturbulenzen  $\lambda_T$ . Es handelt sich dabei um Längenangaben der Ausmaße der Turbulenzen; demzufolge wird  $\lambda_T$  auch als „Kolmogoroff-Länge“ bezeichnet. Für die rührtechnische Praxis ist nach [47] die Größenrelation der im Fluid befindlichen Partikel zu den im Fluid erzeugten Mikrowirbeln von Bedeutung. Sind die Abmessungen der Partikel in der Flüssigkeit wesentlich kleiner als die Mikrowirbel, bewegen sich diese innerhalb der Wirbel mit gleicher Rotationsfrequenz und können folglich nicht geschert werden.

Die Verwendung einer linearen Fitfunktion zur Auswertung der apparenten Partikelgrößen führt wegen des flachen Anstiegs ( $m = 0,08$ ) zu sehr großen Fehlern. Ein Fehler von 3 nm in der apparenten Teilchengröße führt beispielsweise zu einem Fehler von 37,5 nm bei der realen Teilchengröße. Der Ausreißer bei  $d_{H,0} = 25$  nm in Abbildung 17 entspräche nach Auswertung mittels linearer Trendlinie einer realen Partikelgröße von 150 nm! Aufgrund dieses großen Fehlers kann die Trendfunktion aus linearer Regression in diesem Fall nicht zur Partikelgrößenbestimmung verwendet werden. Des Weiteren sind mit der linearen Fitfunktion keine Partikelgrößen unter 10 nm zugänglich, und gerade diese kleinen Teilchen sind für die Charakterisierung der Nukleierung sehr wichtig. Es muss also eine andere Methode zur Umrechnung von apparenten in reale hydrodynamische Durchmesser gefunden werden.

### 3.2.3.3 Methode des „reduzierten Durchmessers“

Wie gezeigt werden konnte, erscheinen die Autokorrelationsfunktionen von gerührten Latizes rein diffusionsbedingt. Dabei sind die Diffusionskoeffizienten größer und somit die Partikeldurchmesser scheinbar kleiner als im ungerührten Fall. Es gilt also für die normierte Autokorrelationsfunktion:

$$G_{70}(t) = 1 + A \cdot e^{-2\Gamma_{70}t} \quad \text{Gleichung 44}$$

Wobei  $\Gamma_{70} > \Gamma_0$ . Daraus folgt:

$$\Gamma_{70} = \Gamma_0 + \Gamma_R \quad \text{Gleichung 45}$$

wobei  $\Gamma_R$  einen entsprechenden Kalibrierwert für die gegebene Hydrodynamik darstellt. Geht man davon aus, dass die Standardauswertung von FOQELS nach STOKES-EINSTEIN erfolgt, gilt weiterhin:

$$\Gamma = Dq^2 = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_H} \cdot q^2 \quad \text{Gleichung 46}$$

Aus Gleichung 45 und Gleichung 46 folgt:

$$d_{H,70} = \frac{k_B T q^2}{3\pi\eta} \cdot \frac{1}{\frac{k_B T q^2}{3\pi\eta d_{H,0}} + \frac{k_B T q^2}{3\pi\eta d_R}} \quad \text{Gleichung 47}$$

Dies vereinfacht sich zu:

$$d_{H,70} = \frac{d_{H,0} \cdot d_R}{d_{H,0} + d_R} \quad \text{Gleichung 48}$$

Diese Gleichung lässt sich nach  $d_{H,0}$  umstellen:

$$d_{H,0} = \frac{d_R \cdot d_{H,70}}{d_R - d_{H,70}} \quad \text{Gleichung 49}$$

Kennt man also den apparenten Partikeldurchmesser  $d_{H,70}$  und den „reduzierten“ Durchmesser  $d_R$ , lässt sich daraus der hydrodynamische Durchmesser  $d_{H,0}$  der ungerührten Probe errechnen. Um den reduzierten Durchmesser  $d_R$  zu bestimmen, wurde die Rührung am Ende jeder Polymerisationsreaktion (wenn  $d_{H,70} = \text{konstant}$ ) ausgeschaltet, und es wurden einige Messungen ungerührt durchgeführt.

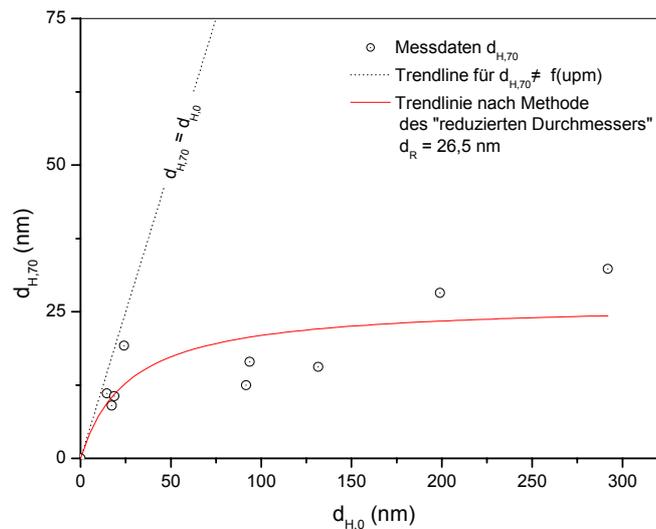
Mit

$$d_R = \frac{d_{H,0} \cdot d_{H,70}}{d_{H,0} - d_{H,70}}$$

**Gleichung 50**

wurde der Parameter  $d_R$  bestimmt. Dieser reduzierte Durchmesser konnte dann mittels Gleichung 49 zur Berechnung der realen, d. h. ungerührten Partikelgrößen  $d_{H,0}$  aus den apparenten Partikelgrößen  $d_{H,70}$  verwendet werden.

Eine Verwendung von Gleichung 50 zum Fit der Daten in Abbildung 17 ist in Abbildung 18 dargestellt.



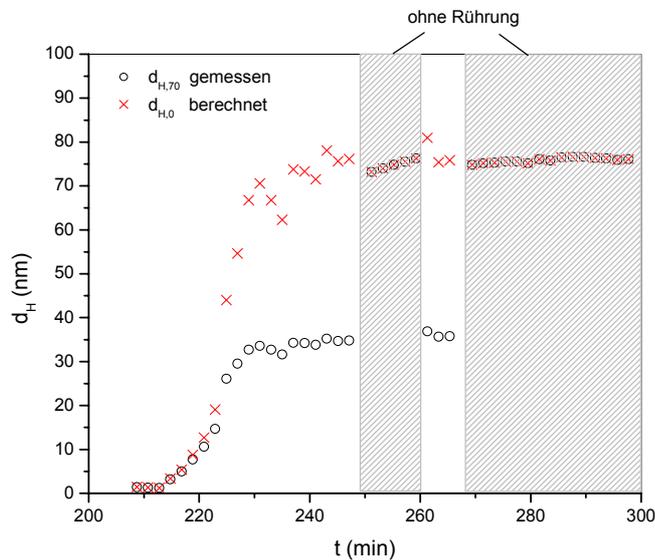
**Abbildung 18** Fit der Abhängigkeit der apparenten Teilchengröße  $d_{H,70}$  von der realen Teilchengröße  $d_{H,0}$  beim verwendeten Reaktorsetup mit der entwickelten Funktion (verschiedene PS-Latizes)

Die Anpassung zeigt dabei sehr deutlich, dass sich die Rührung stärker auf apparente Teilchengrößen von großen Partikeln auswirkt und dieser Einfluss bei sehr kleinen hydrodynamischen Durchmessern ( $d < 20$  nm) verschwindet. Im letztgenannten Fall stimmen die gemessenen Partikelgrößen  $d_{H,70}$  mit denen der hydrodynamischen Durchmesser  $d_{H,0}$  überein; sie liegen also auf der entsprechenden Trendlinie in Abbildung 18. Die dynamische Lichtstreuung liefert also bei sehr kleinen Teilchen präzisere Werte für den hydrodynamischen Durchmesser als bei großen.

Es ist jedoch keine genaue Anpassung der gemessenen Daten an die Fitfunktion möglich. Dies ist sicherlich auf einen großen systematischen Fehler zurückzuführen. Die einzelnen Messpunkte spiegeln dabei verschiedene Latizes wider, die in verschiedenen Experimenten gemessen wurden. Offenbar ist die Reproduzierbarkeit des gesamten Strömungsprofils im Reaktor trotz Fixierung der FOQELS-Sonde nicht ausreichend gewährleistet.

Betrachtet man die Werte von  $d_{H,0}$  innerhalb eines einzigen Polymerisationsexperiments (vgl. Abbildung 19), so erkennt man einen stetigen Verlauf der Messwerte (schwarze Kreise). Die große Streuung zwischen verschiedenen Experimenten kann also wirklich durch geringe Änderungen in der Reaktorgeometrie und somit der

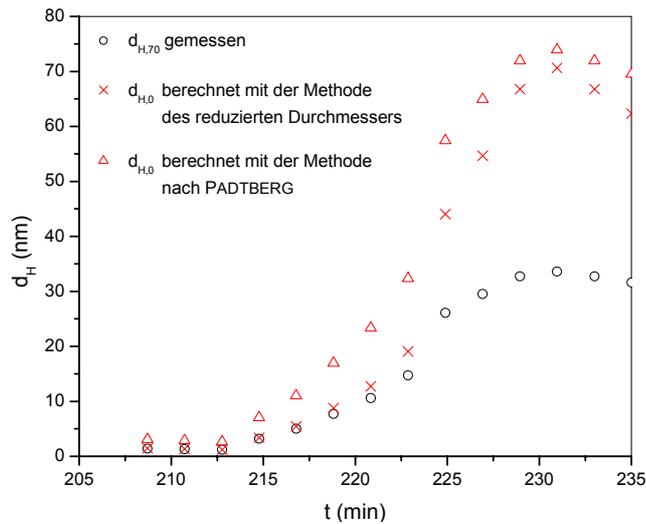
Strömung erklärt werden. Durch die individuelle Bestimmung des reduzierten Durchmessers  $d_{H,0}$  bei jedem Versuch wird der systematische Fehler verringert. Der Parameter wird also immer speziell an die Hydrodynamik des Versuchs angepasst, so dass ein leicht verändertes Strömungsverhalten berücksichtigt wird. Somit ist die mittlere Teilchengröße während des gesamten Reaktionsverlaufs zugänglich.



**Abbildung 19** Teilchengrößenentwicklung während eines Standardexperiments - Vergleich von gemessenen ( $d_{H,70}$ ) und berechneten ( $d_{H,0}$ ) hydrodynamischen Durchmessern

In Abbildung 19 sind die apparenten Partikeldurchmesser bei 70 upm sowie die daraus errechneten realen hydrodynamischen Durchmesser dargestellt. Zur Berechnung des Parameters  $d_R$  wurden dabei die Werte von gerührtem ( $d_{H,70}$ ) und ungeührtem ( $d_{H,0}$ ) Latex verwendet, wenn diese am Ende der Polymerisationsreaktion konstant blieben.

Ein Vergleich der errechneten hydrodynamischen Durchmesser nach zwei verschiedenen Methoden ist in Abbildung 20 dargestellt. Dabei wurden die apparenten Partikelgrößen (schwarze Kreise) im Verlaufe einer Polymerisationsreaktion mit der Methode nach [9] (Anwendung eines Faktors von 2,2 auf  $d_{H,70}$ ) sowie mit der neu entwickelten Methode des „reduzierten Durchmessers“ ausgewertet. Die resultierenden hydrodynamischen Durchmesser  $d_{H,0}$  zeigen insbesondere bei kleinen Partikelgrößen zu Beginn der Detektion erhebliche Unterschiede je nach verwendeter Auswertung.



**Abbildung 20** Vergleich der Teilchengrößenentwicklung bei verschiedenen Methoden zur Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers aus dem apparenten Durchmesser während einer gerührten Polymerisationsreaktion

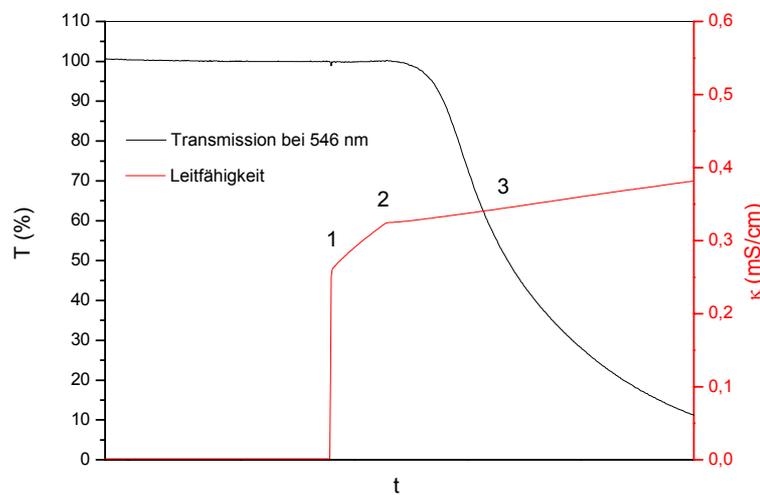
Die Messung von Latizes verschiedener Teilchengrößen (Abbildung 17, Abbildung 18) zeigte, dass der Einfluss der Rührung auf die apparente Teilchengröße von der realen Teilchengröße abhängt. Ein entsprechender Faktor zur Umrechnung von apparenten in reale Teilchendurchmesser ändert sich also mit der Größe. Wie gezeigt werden konnte, liefert die Auswertung nach PADTBERG gerade bei sehr kleinen Partikelgrößen zu Beginn von Teilchenbildung/-wachstum zu große Werte für  $d_H$ . Mit der Einführung der Methode des „reduzierten Durchmessers“ sind wesentlich genauere Partikelgrößenbestimmungen im gerührten System durch dynamische Lichtstreuung möglich. Auch die größere Genauigkeit bei kleineren Teilchen ist für die Messung nahe dem Nukleierungszeitpunkt von Vorteil.

## 4 Ergebnisse zum Reaktionssystem

### 4.1 Der Status quo

#### 4.1.1 Messgrößen des Standardversuchs

Wichtige Messgrößen zur Charakterisierung der Anfangsphase von emulgatorfreien Emulsionspolymerisationen sind, wie schon in [8, 9, 34] gezeigt werden konnte, die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  sowie die Transmission  $T$ . In Abbildung 21 sind die zeitlichen Änderungen beider Größen im Verlauf eines Standardversuchs dargestellt.



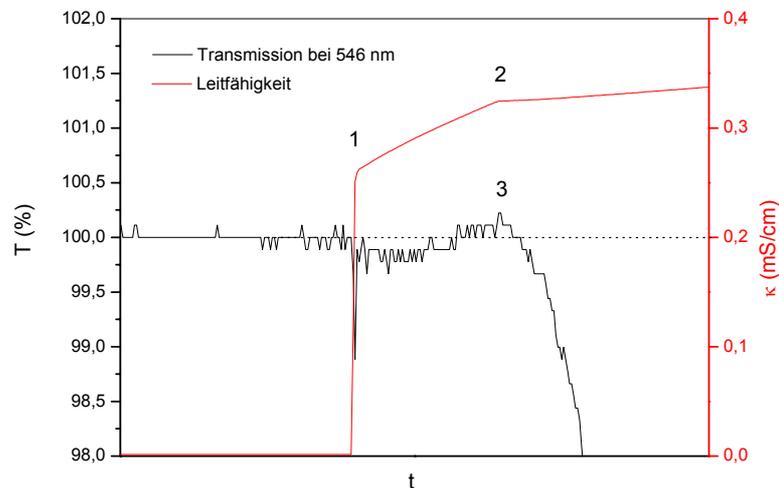
**Abbildung 21** Verlauf von Transmission und Leitfähigkeit während eines Standardversuchs; **1** - Initiatorzugabe, **2** - Nukleierung, **3** - stabiler PS-Latex

Etwa 120 Minuten nach Zugabe des Monomers sollte nach [8] eine gesättigte Styrollösung vorliegen. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt dann durch Injektion einer KPS-Lösung (erkennbar am abrupten Anstieg von  $\kappa$ ). Am Anfang der Polymerisation steigt die Leitfähigkeit linear an. Dies zeigt den Zerfall des Peroxodisulfat-Ions an, wodurch die Anzahl der Ladungsträger zunimmt. Nach wenigen Minuten ändert sich jedoch der Anstieg der Leitfähigkeit; das Resultat ist ein Knick in der entsprechenden Kurve.

Etwa gleichzeitig mit dem Knick in der Leitfähigkeitskurve beginnt die Transmission stark abzunehmen. Aus der optisch transparenten Lösung ist ein nahezu lichtundurchlässiger Latex entstanden. Nach [8] indiziert der Knick in der Leitfähigkeit den Zeitraum der Teilchenbildung aus homogener Lösung. Die Zeit der prä-nukleativen Periode von der Initiierung bis zum Leitfähigkeitsknick bezeichnen wir als Nukleierungszeit  $t_N$ . Abbildung 21 zeigt prinzipiell den in [8, 9, 34] beschriebenen Verlauf von Transmission und Leitfähigkeit.

Bei detaillierter Betrachtung der Transmissionskurve wurde allerdings schon in [8, 9, 39] ein minimaler Anstieg der Transmission kurz vor dem Knick in der Leitfähigkeitskurve beschrieben. Dieser kurzzeitige Anstieg auf etwa 100,5 % ist bei nahezu allen

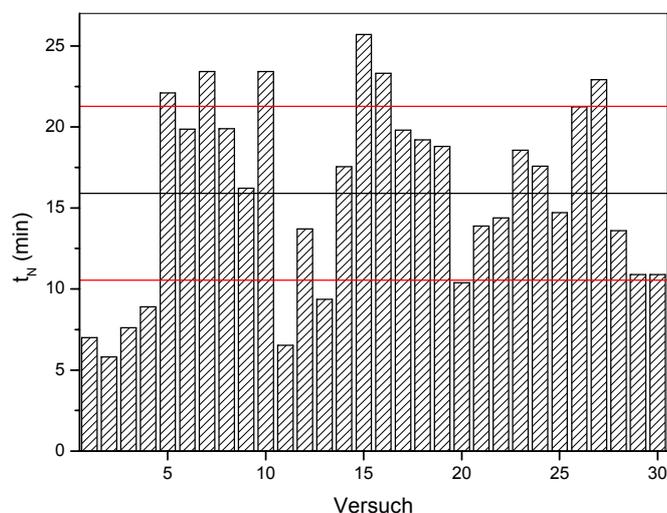
Messserien erkennbar. Danach erfolgt die schon beschriebene Abnahme der Transmission durch Zunahme der Streuung an den gebildeten Latexpartikeln. Dieser Effekt der kurzzeitigen Zunahme der Transmission auf über 100 % wurde in [39] als JUMBO-Effekt bezeichnet. Auch dieser Effekt konnte, wie in Abbildung 22 dargestellt, mit dem Standardversuch reproduziert werden. Man erkennt deutlich einen Anstieg der Transmission auf über 100 % im Bereich des Knicks in der Leitfähigkeit.



**Abbildung 22** Stark vergrößerter Verlauf der Transmission bei einem Standardversuch; 1 - Initiierung, 2 - Nukleierung, 3 - JUMBO-Effekt

#### 4.1.2 Reproduzierbarkeit

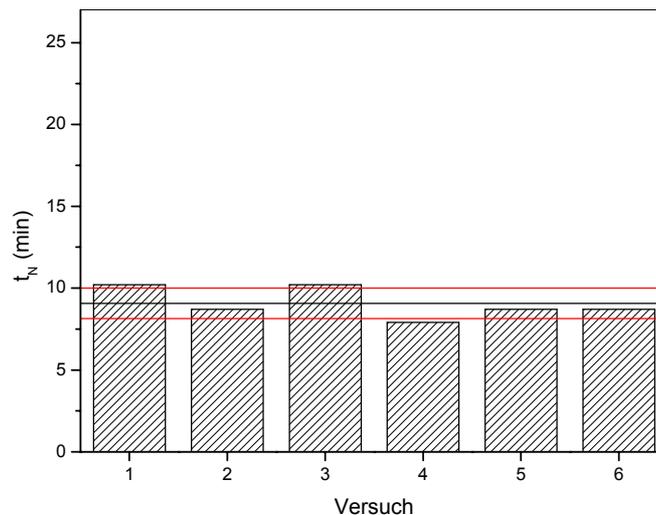
Zunächst sollte die Reproduzierbarkeit der Messungen überprüft werden. Es wurden 30 Standardversuche ( $c_{KPS} = 0,625 \text{ mmol/l}$ ) durchgeführt und jeweils die Nukleierungszeit bestimmt.



**Abbildung 23** Streuung der Nukleierungszeit  $t_N$  bei 30 Wiederholungen ( $c_{KPS} = 0,5 \text{ mmol/l}$ ), Mittelwert  $\bar{x} = 15,9 \text{ min}$ , Standardabweichung  $\sigma_x = 5,4 \text{ min}$

Wie Abbildung 23 zeigt, ist die Streuung der Messwerte um den Mittelwert sehr hoch ( $\sigma_x = 34\%$ ). Nach [8] wurde bei allen bisherigen Untersuchungen von einer schnellen Einstellung der Sättigungskonzentration von Styrol in Wasser innerhalb von etwa 120 min ausgegangen. Daher wurde kein besonderer Wert auf die Dauer der Zeiten gelegt, in denen Styrol mit Wasser in Kontakt war. Demzufolge variieren die Equilibrierungszeiten  $t_E$  zwischen den einzelnen Versuchen.

Nachfolgende Experimente wurden bei einer konstanten Equilibrierungszeit von exakt 120 min durchgeführt. Wie Abbildung 24 zeigt, ist  $t_N$  mit einem geringen Fehler ( $\sigma_x = 10\%$ ) reproduzierbar, wenn  $t_E$  konstant gehalten wird.



**Abbildung 24** Streuung der Nukleierungszeit  $t_N$  bei konstanter Equilibrierungszeit  $t_E = 120$  min ( $C_{KPS} = 0,625$  mmol/l), Mittelwert  $\bar{x} = 9,1$  min Standardabweichung  $\sigma_x = 0,9$  min

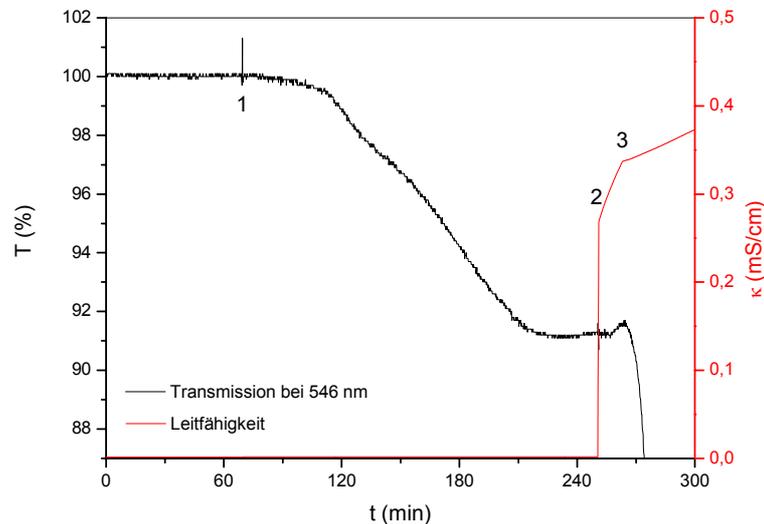
Durch eine konstante Equilibrierungszeit lässt sich somit die Reproduzierbarkeit der Nukleierungsexperimente verbessern. Dies ist auf eine konstante Styrolkonzentration in der wässrigen Phase bei gleicher Lösezeit zurückzuführen.

### 4.1.3 Trübung einer wässrigen Styrollösung

Die Transmissionsmessung wurde in [8] zur Bestimmung von Partikelgrößen bzw. von Teilchenzahlen des gebildeten Polymerlatex eingeführt. In der gleichen Arbeit konnte gezeigt werden, dass im untersuchten System aggregative Nukleierung zur Teilchenbildung führt. Dieser Nukleierungsmechanismus impliziert eine abrupte Bildung von Teilchen und einen damit verbundenen Anstieg der Trübung. Vor der Teilchenbildung sollten demnach keine Licht streuenden Partikel im System vorhanden sein. Als Referenzwert für die Transmission ( $T = 100\%$ ) wurde daher die mit Styrol gesättigte wässrige Lösung gewählt.

Neben der Verfolgung des Polymerisationsverlaufes sollte in der vorliegenden Arbeit auch ein möglicher Einfluss des Monomers auf die Transmission untersucht werden. Dazu wurde die Durchlässigkeit der Reaktionslösung über den Zeitraum des ge-

samten Experiments aufgezeichnet. Während bisher der Ausgangspunkt (und somit 100 %) der Transmissionsmessung eine gesättigte wässrige Styrollösung war, wurde dieser Startpunkt nun vor der Styrolzugabe gewählt. Die Durchlässigkeit bezieht sich somit auf 100 % von entgastem Wasser. Abbildung 25 zeigt den Verlauf der Transmission während eines Standardexperiments, ausgehend von entgastem Wasser.



**Abbildung 25** Verlauf der Transmission, ausgehend von entgastem Wasser; **1** - Styrolzugabe, **2** - Initiierung, **3** - Nukleierung

Überraschenderweise zeigt sich bereits mit der Zugabe von Styrol eine Abnahme der Durchlässigkeit, die nach weiteren 160 Minuten stagniert. Kurz nach der Initiierung der Polymerisation durch Zugabe von KPS ist der JUMBO-Effekt zu beobachten; dieser bleibt jedoch immer unter der Anfangsdurchlässigkeit von Wasser. Dieses Ergebnis konnte bei jeder weiteren Messung reproduziert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Auflösen von Styrol in Wasser ein lang andauernder Prozess ist, der mit einer im Vergleich zum JUMBO-Effekt deutlichen Änderung der Transmission einhergeht. Es ist daher notwendig, das System einer wässrigen Styrollösung genauer zu untersuchen.

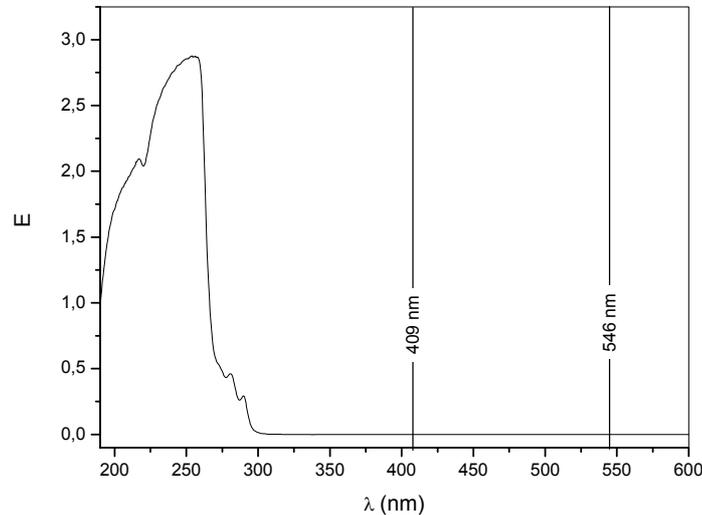
## 4.2 Das System Styrol - Wasser

### 4.2.1 Vorbetrachtungen

Eine Abnahme der Transmission beim Lösungsvorgang von Styrol in Wasser kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Möglich wären dabei:

1. Absorption von Licht der entsprechenden Wellenlänge
2. Anstieg der Reflexion an den Grenzflächen Styrollösung/optisches Fenster durch einen veränderten Brechungsindex der Lösung
3. erhöhte Streuung des Lichts an in der Lösung enthaltenen Partikeln

zu 1.: Um die UV-Absorption einer Styrollösung in bei den zur Trübungsmessung genutzten Wellenlängen zu überprüfen, wurde das UV-Spektrum einer entsprechenden Lösung in einem Standard-UV-Spektrometer (UVIKON 910) mit Standardküvetten gemessen.



**Abbildung 26** UV-Vis-Spektrum einer gesättigten wässrigen Styrollösung ( $\vartheta = 70\text{ °C}$ ,  $l = 1\text{ mm}$ ); keine Absorption bei 409 bzw. 546 nm

Wie das Spektrum in Abbildung 26 zeigt, absorbiert eine wässrige Styrollösung bei  $70\text{ °C}$  nur unterhalb von  $320\text{ nm}$ . Die Absorption kann also als Ursache der Transmissionsabnahme bei  $409\text{ nm}$  bzw.  $546\text{ nm}$  ausgeschlossen werden.

zu 2.: Beim Durchtritt von elektromagnetischer Strahlung durch eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit verschiedenen Brechungsindizes wird ein gewisser Anteil der Strahlung reflektiert. Daraus resultiert eine geringere Transmission. Nach [48] gilt folgende Gleichung:

$$T_{\gamma} = \frac{4m}{(m+1)^2} \quad \text{Gleichung 51}$$

Wobei  $T_{\gamma}$  die Transmission der Grenzfläche und  $m$  der Brechungsindex von Komponente 1 nach Komponente 2 sind. Wenn sich also eine Komponente im Brechungsindex ändert, resultiert daraus eine veränderte Durchlässigkeit.

Weiterhin gilt:

$$m = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Gleichung 52}$$

Der Brechungsindex der Styrollösung ergibt sich nach:

$$n_{\text{Lösung}} = n_{\text{Wasser}} \cdot v_{\text{Wasser}} + n_{\text{Styrol}} \cdot v_{\text{Styrol}} \quad \text{Gleichung 53}$$

wobei  $n$  der Brechungsindex und  $v$  der Volumenanteil der entsprechenden Komponente ist.

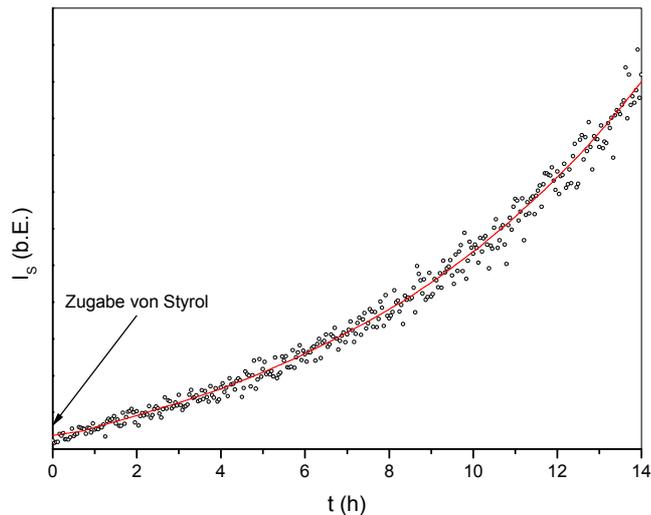
Bei der Annahme von  $c_{\text{Styrol}} = 0,006 \text{ mol/l}$  [49],  $n_{\text{Glas}} = 1,5000$ ,  $n_{\text{Wasser}} = 1,3300$  sowie  $n_{\text{Styrol}} = 1,5500$  ergibt sich nach Gleichung 53 für  $n_{\text{Lösung}} = 1,3302$ . Diese geringe Änderung des Brechungsindex lässt sich mit Gleichung 51 und Gleichung 52 zur Abschätzung der Transmissionsänderung von Wasser zu wässriger Styrollösung verwenden. Im optischen System müssen zwei veränderte Grenzflächen, (Glas/Wasser zu Glas/Styrollösung bzw. Wasser/Glas zu Styrollösung/Glas) betrachtet werden. Bei einer gesättigten wässrigen Styrollösung bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt die Transmissionsabnahme im Vergleich zu Wasser nur  $0,0015 \%$ . Dieser Wert ist viel geringer als die bei Transmissionsmessungen beobachteten Werte. Es zeigt sich also, dass die Änderung des Brechungsindex beim Übergang von Wasser zu einer Styrollösung nicht für die starke Transmissionsabnahme von bis zu  $10 \%$  verantwortlich sein kann.

zu 3.: Da Absorption sowie Reflexion als Ursache für den Transmissionsabfall durch das Lösen von Styrol in Wasser ausgeschlossen werden konnten, ist die Streuung als Hauptursache dieses Phänomens anzusehen. Die Teilchengrößen einer molekularen Lösung sind allerdings zu gering, um die beobachtete Transmissionsabnahme im UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums hervorzurufen. Vielmehr lassen die Daten auf größere Aggregate mit Teilchengrößen von mehreren Nanometern schließen.

#### 4.2.2 Statische Lichtstreuung - MALLS

Zur genaueren Charakterisierung einer Lösung von Styrol in Wasser wurde eine in [30] beschriebene Methode der statischen Lichtstreuung verwendet. Die Vielwinkellichtstreuung oder Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) ermöglicht dabei die simultane Aufnahme kompletter Streukurven in einem Winkelbereich von  $22,5$  bis  $147 \text{ }^\circ$  zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$ .

Die Messung des Lösungsvorgangs von Styrol in Wasser mit MALLS wurde bei Raumtemperatur direkt in der Lichtstreuöküvette durchgeführt. Nach Befüllen der Küvetten mit entgastem Wasser wurde dieses vorsichtig mit  $10$  Tropfen Styrol überschichtet. Die Küvetten wurden ohne weiteres Mischen verschlossen und die Messung mit MALLS gestartet. In Abbildung 27 ist der Verlauf der Streuintensität für das Lösen von Styrol in Wasser dargestellt.



**Abbildung 27** Zeitliche Entwicklung der Streuintensität beim Lösen von Styrol in entgastem Wasser für  $\theta = 90^\circ$

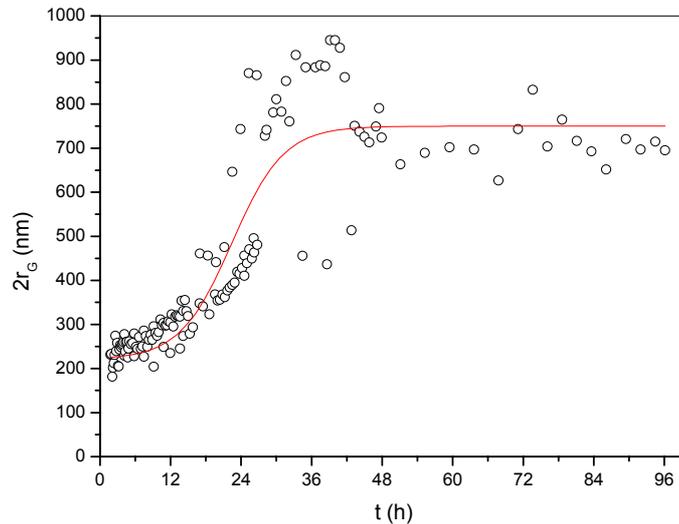
Die Daten zeigen einen deutlichen Anstieg der Streuintensität im Verlauf des Experiments. Dies bestätigt die Streuung als Ursache der Transmissionsabnahme beim Lösen von Styrol während der Polymerisationsexperimente.

Mit Hilfe der statischen Lichtstreuexperimente lassen sich Partikelgrößen bestimmen, z. B. der charakteristische Trägheitsradius  $r_G$ . Im klassischen Fall werden die Streukurven auf  $q = 0$  extrapoliert. Da bei größeren Trägheitsradien ( $r_G > 100$  nm) die entsprechenden Streukurven gekrümmt sind, ist die klassische Auswertung (ZIMM, DEBYE) aufgrund entsprechender Fehler bei der Polynom-Extrapolation nicht mehr möglich. Die Streukurven im Verlauf des Lösungsvorgangs von Styrol in Wasser zeigen eine deutliche Krümmung. Aus diesem Grund wurde die Methode der Modellinterpretation nach [29, 31, 32] für die Auswertung der Streukurven genutzt, die auch für die Bestimmung größerer, klassisch nicht zugänglicher Trägheitsradien ( $r_G > 100$  nm) geeignet ist. Bei dieser Interpretationsmethode werden die gemessenen Streukurven an Modellstreukurven (Partikelgestalt, Polydispersität) angepasst (vgl. 2.4.2.2). Für das untersuchte System Styrol/Wasser ließen sich dabei unter Annahme von sphärischen Partikeln sowie einer Polydispersität  $\sigma = 0,3$  (logarithmische Verteilung des Radius) ab etwa 100 Minuten nach Zusammenbringen von Styrol und Wasser Partikelgrößen von  $2r_G \approx 250$  nm ermitteln. Die Partikelgrößen stiegen auf einen maximalen Wert von  $2r_G \approx 750$  nm an (vgl. [50]).

Da die Streuintensität über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden ansteigt, ist eine Polymerisation von Styrol als Ursache für das beobachtete Phänomen nicht auszuschließen. Um dies zu überprüfen, wurden analoge MALLS-Messungen mit Ethylbenzol durchgeführt. Auch dieses nicht polymerisierbare Styrol-Analogon zeigte einen ähnlichen Verlauf in der Entwicklung der Streuintensität. Der Anstieg der Intensität beim Lösen von Styrol in Wasser ist also nicht auf eine Polymerisation von Styrol zurückzuführen. Vielmehr kann sie durch die Bildung kleiner Tröpfchen verursacht sein. Diese Partikel wurden in [50] als „Nanodroplets“ bezeichnet, um sie von

den mehrere Mikrometer großen Tröpfchen bei der aktiven Emulgierung zu unterscheiden.

Die in Abbildung 28 dargestellte Entwicklung der Teilchengrößen setzt sich aus den Daten von drei unabhängigen Experimenten zusammen. Die entsprechende Trendlinie (rot) zeigt, dass erst nach 36 bis 48 Stunden ein Gleichgewicht zwischen Styrol und Wasserphase erreicht ist.



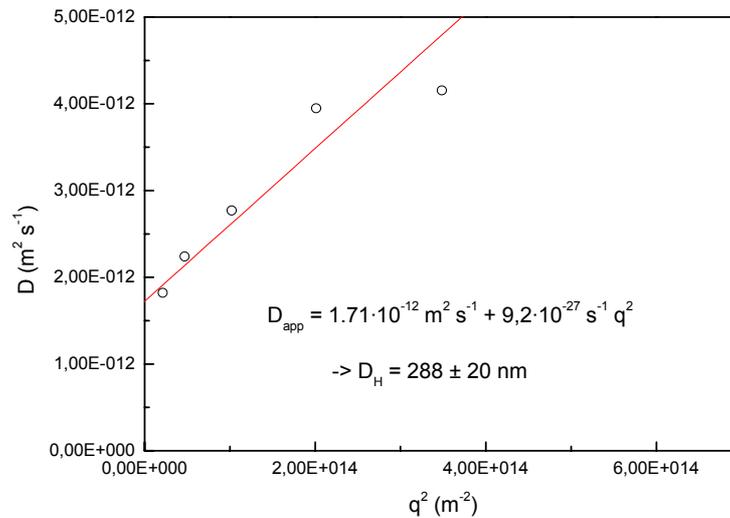
**Abbildung 28** Entwicklung der Teilchengröße  $2r_G$  beim Lösen von Styrol in Wasser bei 25 °C; MALLS-Messungen in Lichtstreuküvetten ohne Rühren; Modellinterpretation mit monomodalen Sphären; Datenpunkte aus 3 verschiedenen Experimenten

Ein direkter Vergleich der mit MALLS erhaltenen Ergebnisse mit den im Reaktor durchgeführten Versuchen ist nicht möglich, da sich die experimentellen Bedingungen unterscheiden. Die Unterschiede liegen in der Geometrie des Probenraumes (Glasküvette bzw. Teflonreaktor), der Temperatur (25 °C bzw. 70 °C) sowie der hydrodynamischen Verhältnisse (ohne Rühren bzw. 70 upm). Der Nachweis von Nanotröpfchen in gesättigten Styrollösungen deckt sich jedoch mit den Ergebnissen der Transmissionsmessungen.

### 4.2.3 Dynamische Lichtstreuung an Styrollösungen

Um die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung abzusichern, wurden zusätzlich dynamische Lichtstreuungsmessungen an gesättigten Styrollösungen durchgeführt. Die Empfindlichkeit des im Reaktor integrierten FOQELS-Sensors ist für die geringe Streuintensität der zu untersuchenden Lösung nicht ausreichend. Daher wurde für die folgenden Experimente eine separate Lichtstreuapparatur (ALV) verwendet, die auch eine Variation des Streuwinkels  $\theta$  erlaubt. Die Auswertung der Korrelationsfunktionen war dabei erst bei einer gesättigten Lösung (Lösezeit ca. 48 h) möglich. Die Partikelgrößen variierten dabei sehr stark zwischen den einzelnen Experimenten ( $d_H = 317 \pm 130$  nm).

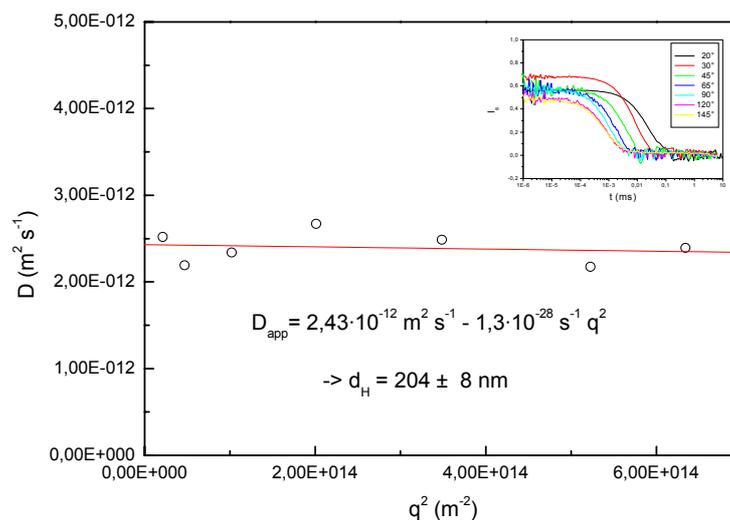
Die in Abbildung 29 dargestellten Daten wurden für eine gesättigte wässrige Styrollösung mittels ALV bestimmt.



**Abbildung 29** Auswertung eines DLS-Experiments mit einer wässrigen Styrollösung (filtriert mit 0,8 µm Spritzenvorsatzfilter)

Die Darstellung des apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$  gegen den quadrierten Betrag des Streuvektors  $q$  zeigt eine lineare Abhängigkeit. Die mit linearer Regression bestimmte Funktion hat einen steilen Anstieg. Dies weist auf eine breite Teilchengrößenverteilung hin. Der aus dem Ordinatenabschnitt ermittelte hydrodynamische Durchmesser  $d_H$  beträgt dabei 288 nm.

Die in Abbildung 29 ausgewertete Styrollösung wurde mit einem Spritzenvorsatzfilter der Porengröße 0,2 µm filtriert und erneut vermessen (Abbildung 30).



**Abbildung 30** DLS-Auswertung einer wässrigen Styrollösung nach Filtration mit 0,2 µm; im Inset sind die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen dargestellt

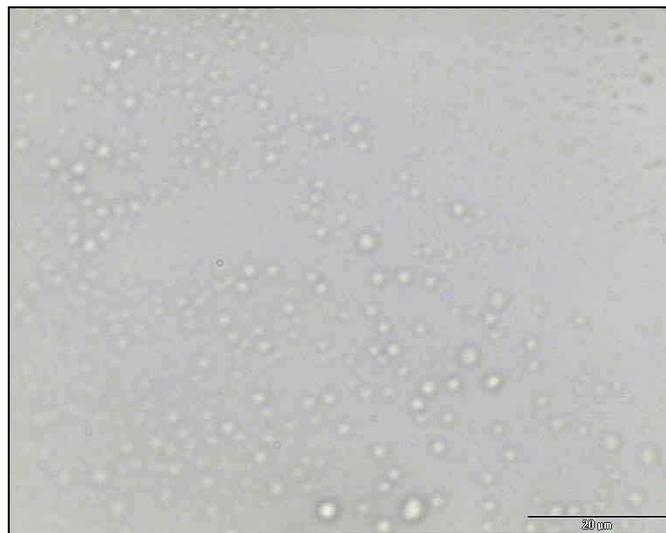
Hier hat sich der Anstieg der Regressionsgerade von  $q^2$  gegen  $D$  deutlich verringert. Der Diffusionskoeffizient ist jetzt nahezu unabhängig von  $q^2$ . Dies lässt auf eine ge-

ringere Polydispersität schließen. Der aus dem Ordinatenabschnitt bestimmte Diffusionskoeffizient von  $2,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  entspricht einem hydrodynamischen Durchmesser von 204 nm. Dieser Wert stimmt mit der Porengröße ( $0,2 \text{ }\mu\text{m} = 200 \text{ nm}$ ) des verwendeten Filters überein. Durch die Filtrierung wurden also größere Tröpfchen aus der Lösung entfernt, wodurch die Polydispersität abnahm. Dies zeigt, dass die gemessenen Korrelationsfunktionen diffusionsbedingt sind.

Die Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung belegen, dass in einer gesättigten Styrollösung Nanotröpfchen breiter Größenverteilung vorliegen. Der bestimmte mittlere hydrodynamische Durchmesser  $d_H$  beträgt dabei mehrere hundert Nanometer und schwankt stark zwischen einzelnen Experimenten.

#### 4.2.4 Lichtmikroskopie

Wie die Ergebnisse von statischer und dynamischer Lichtstreuung zeigen, ist eine gesättigte Styrollösung bei Raumtemperatur nicht homogen, sondern enthält mehrere hundert Nanometer große Nanotröpfchen. Diese Partikel sollten sich auch mit Lichtmikroskopie nachweisen lassen. Abbildung 31 zeigt eine wässrige Styrollösung.



**Abbildung 31** Lichtmikroskopische Aufnahme einer gesättigten Styrollösung

Die beobachteten Objekte entsprechen dabei einer Teilchengröße von  $0,5 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ . Diese Werte sind deutlich höher als die mit anderen Methoden ermittelten. Auch suggeriert die Partikelzahl eine hohe Styrolkonzentration in Wasser. Diese Abweichung von anderen Experimenten kann auf die Methode der Lichtmikroskopie zurückgeführt werden. Während die Lichtstremethoden in einem kleinen Bereich der Volumenphase durchgeführt werden, kann das Lichtmikroskop das gesamte Volumen der untersuchten Lösung abbilden. Je nach Einstellung der Fokalebene werden verschiedene Bereiche der Probe dargestellt. Die großen Objekte und die hohe Anzahldichte in Abbildung 31 lassen auf die Fokussierung der oberen Grenzfläche schließen. Aufgrund der geringeren Dichte als Wasser flotieren große Styroltröpfchen nach oben und rahmen an der oberen Grenzfläche der Probe auf.

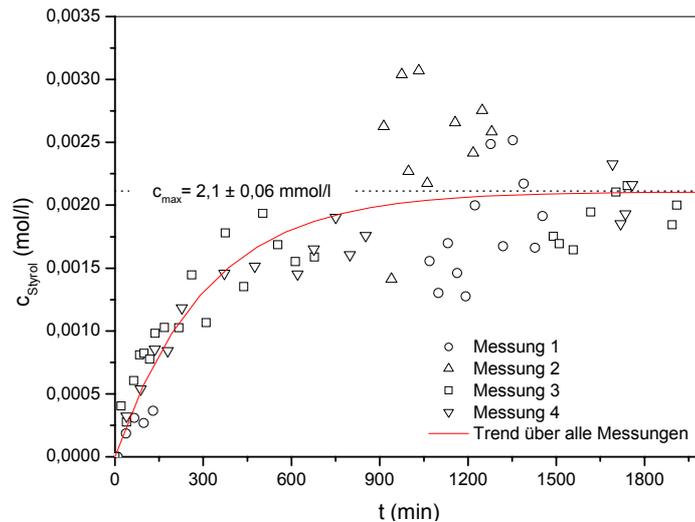
Die lichtmikroskopische Abbildung ist demnach nicht repräsentativ für die Volumenphase der beobachteten Lösung. Dennoch zeigt die Methode, dass sich in einer wässrigen Styrollösung stabile Nanotröpfchen befinden, und sie belegt somit die qualitativen Befunde aus den Lichtstremessungen.

#### 4.2.5 Gaschromatografie

Nach [49] beträgt die Löslichkeit von Styrol in Wasser nur 0,003 mol/l bei 25 °C bzw. 0,006 mol/l bei 70 °C. Die Bestimmung der Kinetik des Lösungsvorgangs erfordert daher eine sehr empfindliche Analysemethode. Deshalb wurde die Gaschromatografie zur Messung der Konzentration von Styrol in Wasser eingesetzt.

Der verwendete Gaschromatograf HP6890 ist mit einer apolaren Säule bestückt und nutzt einen Flammenionisationsdetektor. Bei der verwendeten Detektionsmethode liefern nur in der Flamme ionisierbare, also brennbare Substanzen ein Messsignal. Dementsprechend ist bei der Analyse einer wässrigen Lösung von Styrol nur die organische Komponente detektierbar. Eine Absolutbestimmung des Styrolgehaltes aus dem Integral des entsprechenden Signals und der injizierten Probenmenge führte wegen des kleinen Probenvolumens (0,2 - 10 µl) zu sehr großen Fehlern. Daher wurde eine Relativmethode zur Bestimmung der Styrolkonzentration in Wasser verwendet. Dabei wurde eine zu vermessende Probe mit einem definierten Anteil eines organischen Standards versetzt und aus dem Verhältnis der Integrale der zwei verschiedenen Signale die Konzentration des Analyten errechnet. Als Standard wurde Ethanol gewählt, weil dieses sowohl mit Wasser als auch mit Styrol mischbar ist. Ethanol hat auch eine andere Polarität als Styrol, und somit sind beide Substanzen gut trennbar. Mit der Aufnahme einer Kalibrierkurve für verschiedene Verhältnisse von Styrol und Ethanol konnten später bei Messungen mit unbekannter Styrolkonzentration die molaren Verhältnisse ermittelt werden.

Zunächst wurde der zeitliche Verlauf des Lösens von Styrol in Wasser bei 25 °C unter Rühren im Teflonreaktor untersucht. Dabei wurden mehrere Wiederholungen durchgeführt. In Abbildung 32 ist die Styrolkonzentration gegen die Zeit für vier verschiedene Messreihen dargestellt.

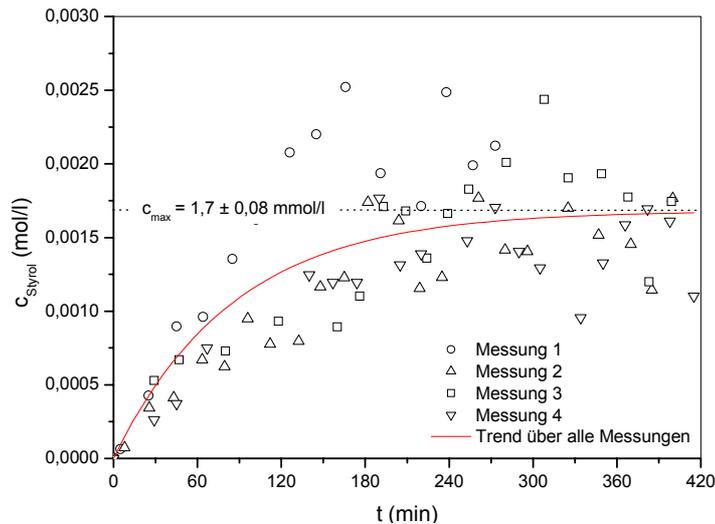


**Abbildung 32** Mittels Gaschromatografie ermittelter Verlauf der Styrolkonzentration im Teflonreaktor bei 25 °C und 70 upm

Es zeigt sich auch hier eine sehr große Streuung der Messwerte sowohl innerhalb einer Messreihe als auch zwischen den verschiedenen Experimenten. Die Ursache dafür können ein großer systematischer Fehler der Messmethode oder statistische Schwankungen des Lösevorgangs sein. Betrachtet man jedoch den Anfangsbereich bis etwa  $t = 600$  min, ist dort die Streuung der Daten viel geringer als bei der nahezu gesättigten Styrollösung. Eine schnelle Veränderung der Konzentration sollte hier auch zu größerer Streuung in den Messwerten führen. Da dies nicht der Fall ist, lässt sich schlussfolgern, dass der systematische Fehler der Messmethode nicht die Ursache der starken Streuung der Styrolkonzentration ist. Vielmehr werden bei Sättigung der Lösung mit Styrol echte Konzentrationsfluktuationen gemessen.

Die in Abbildung 32 gezeigte Trendlinie wurde aus allen vier Messkurven ermittelt. Sie veranschaulicht den mittleren Verlauf der Styrolkonzentration. Die Sättigung der wässrigen Lösung ist dabei trotz Rühren erst nach etwa 900 min erreicht. Die Sättigungskonzentration von Styrol in Wasser bei 25 °C ist  $c_{\max} = 2,1 \pm 0,06$  mmol/l. Dieser Wert stimmt in etwa mit der Literaturangabe von 3 mmol/l überein ([49]).

Da die Polymerisationen im Teflonreaktor (Standardversuch) bei 70 °C durchgeführt wurden, sollte auch die Lösungsgeschwindigkeit für diese Temperatur im Reaktor gaschromatografisch verfolgt werden. Es wurden vier Messreihen aufgenommen (vgl. Abbildung 33).



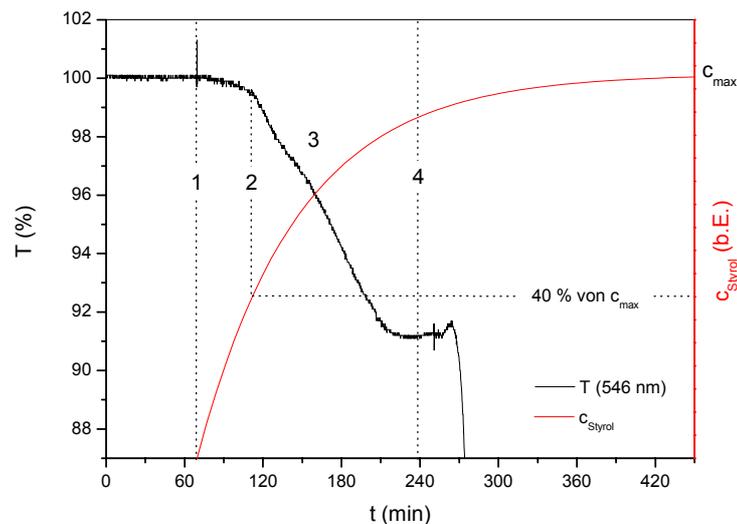
**Abbildung 33** Mittels Gaschromatografie ermittelter Verlauf der Styrolkonzentration im Teflonreaktor bei 70 °C und 70 upm

Die Daten bei 70 °C streuen viel stärker als die bei 25 °C. Eine Trendlinie über vier verschiedene Messreihen liefert den mittleren Verlauf der Styrolkonzentration mit der Zeit. Die Sättigung ist dabei nach etwa 180 min viel schneller erreicht als bei 25 °C. Dieser Wert deckt sich auch mit den Ergebnissen der Trübungsmessungen. Die ermittelte Sättigungskonzentration für Styrol in Wasser bei 70 °C entspricht  $c_{\text{max}} = 1,7 \pm 0,08$  mmol/l. Dieser Wert ist deutlich kleiner als für 25 °C. Auch deckt sich das Ergebnis nicht mit der Literaturangabe von  $c = 6$  mmol/l ([49]).

Der sehr niedrige Wert für die ermittelte Löslichkeit von Styrol in Wasser bei 70 °C steht im Widerspruch zur in der Literatur beschriebenen Löslichkeit bei höheren Temperaturen. Ein systematischer Fehler der Messmethode ist dafür eine wahrscheinliche Erklärung. Während dieser bei 25 °C sehr gering ist, scheint er bei 70 °C die Messungen zu dominieren. Bei der Probennahme wurden etwa 5 ml Lösung aus dem temperierten Reaktor entnommen. Die Vorbereitung zur eigentlichen Messung beinhaltet das Wägen der Probe sowie das Zudosieren des Standards Ethanol und anschließendes Schütteln zur Homogenisierung. Die Zeit zwischen Probennahme und Einspritzen in den Gaschromatografen betrug dabei etwa 1 Minute. Offenbar reicht diese kurze Zeit aus, um den Styrolgehalt der Probe stark zu verringern. Da die Pipette zur Probennahme sowie das zum Mischen mit dem Standard verwendete Probengläschen Raumtemperatur hatten, erfolgte eine schnelle Abkühlung der Probe auf unter 70 °C. Die dadurch bedingte makroskopische Phasentrennung ließe große Styroltröpfchen zur Oberfläche der Probe flotieren. Die Probe wäre somit nicht mehr homogen, und die mit der GC-Spritze zur Injektion in den Gaschromatografen entnommene Probe würde die Styrolkonzentration der Volumenphase haben. Der ermittelte Styrolgehalt entspräche damit dem bei einer geringeren Temperatur. Der Wert der Sättigungskonzentration von 1,7 mmol/l ist mit dem für 25 °C (2,1 mmol/l) vergleichbar. Als zusätzlicher Effekt ist hier das verstärkte Verdampfen von Styrol infolge des etwa 10fachen Dampfdrucks bei 70 °C ( $p = 81,3$  hPa) im Vergleich zu 25 °C ( $p = 8,8$  hPa, [49]) denkbar.

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die verwendete Methode der Gaschromatografie aufgrund systematischer Fehler nicht zur exakten Konzentrationsbestimmung von Styrol in Wasser bei 70 °C geeignet. Es lässt sich aber dennoch die Form der Lösungskurve in Abbildung 33 zur Beschreibung des qualitativen Verlaufs der Styrolkonzentration nutzen. Auch wenn die Absolutwerte für  $c_{\text{Styrol}}$  zu niedrig sind, zeigt der Verlauf der Trendlinie über alle vier Messungen, dass die Sättigungskonzentration von Styrol und damit das Gleichgewicht nach etwa 180 min erreicht ist.

Vergleicht man die Transmissionskurve eines Standardexperiments mit dem Verlauf der mittleren Styrolkonzentration aus der GC, ergibt sich eine gute zeitliche Übereinstimmung für die Equilibrierung (vgl. Abbildung 34).



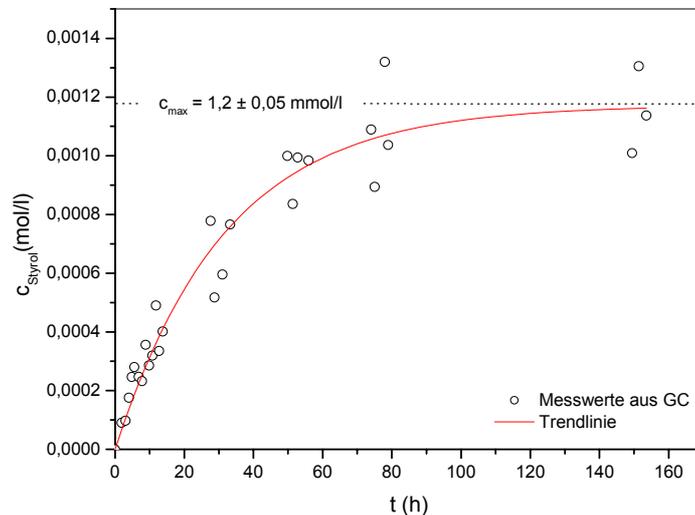
**Abbildung 34** Vergleich von Transmission mit der mittleren Styrolkonzentration bei einem Standardexperiment, **1** - Styrolzugabe, **2** - molekulare Sättigung der wässrigen Phase mit Styrol, Bildung von Nanotröpfchen, **3** - Abnahme der Durchlässigkeit durch erhöhte Streuung an Nanotröpfchen, **4** - absolute Sättigung der wässrigen Phase mit Styrol

Mit der Zugabe von Styrol (1) steigt dessen Konzentration im Wasser. Die Durchlässigkeit beginnt jedoch erst nach 20 - 60 min abzufallen (2). Dies lässt sich mit der Bildung von Styrol-Nanotröpfchen erklären. Die Tröpfchen führen zu einer stärkeren Streuung des Lichts, wodurch die Durchlässigkeit der Lösung sinkt (3). Ist die absolute Sättigungskonzentration etwa 180 min nach der Styrolzugabe erreicht (4), bleibt die Durchlässigkeit konstant.

Die Konzentration, ab der sich Nanotröpfchen bilden, beträgt etwa 40 % der absoluten Sättigungskonzentration von Styrol in Wasser. Dies führt zu dem Schluss, dass die *molekulare* Sättigungskonzentration geringer ist als die *absolute* Sättigungskonzentration. Bei der absoluten Sättigung Wasser mit Styrol setzt sich die Konzentration aus 40 % molekular gelöstem Styrol sowie 60 % in Nanodroplets befindlichem Styrol zusammen.

Um den Konzentrationsverlauf für Styrol in Wasser auch mit den Ergebnissen der statischen Lichtstreuung vergleichbar zu machen, wurden zusätzliche Konzentrationsbestimmungen ohne Rühren durchgeführt. Eine Analyse unter gleichen Bedingungen wie in der Lichtstreuöküvette ist aber aufgrund des geringen Volumens dieser

nicht möglich. Das Volumen der Küvette beträgt nur etwa 15 ml, während für eine einzige gaschromatografische Konzentrationsbestimmung schon 5 ml notwendig sind. Aus diesem Grund wurde der Lösungsverlauf ohne Rühren im Teflonreaktor bei 25 °C ermittelt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt.



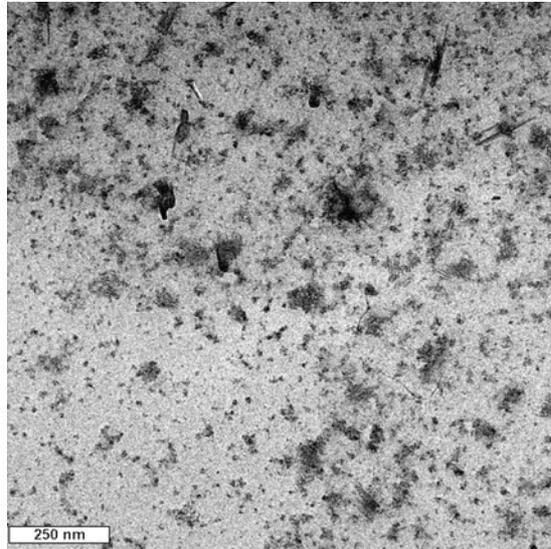
**Abbildung 35** Verlauf der Styrolkonzentration in Wasser bei 25 °C im Teflonreaktor ohne Rühren (aus GC-Messungen)

Die Zeitdauer bis zur Sättigung der Lösung mit Styrol beträgt etwa 60 bis 80 Stunden und ist damit wesentlich länger als im gerührten Experiment (ca. 15 h). Die Sättigungskonzentration im ungerührten Experiment ( $c_{\text{max}} = 1,2 \text{ mmol/l}$ ) ist geringer als im gerührten ( $c_{\text{max}} = 2,1 \text{ mmol/l}$ ). Dieses Ergebnis lässt sich wiederum mit der Existenz von Styrol-Nanotröpfchen erklären. In der ungerührten Lösung können Styroltröpfchen aufgrund der geringeren Dichte als Wasser zur Oberfläche flotieren. Eine geringere Konzentration in der Volumenphase wäre die Folge. Durch Rühren werden dagegen auch größere Aggregate in der Volumenphase gehalten. Obwohl die Sättigungszeiten in der MALLS-Küvette und im Teflonreaktor aufgrund unterschiedlicher Gefäßgeometrien nicht direkt vergleichbar sind, lassen sich qualitative Aussagen machen. Bei 25 °C ist die Sättigung einer wässrigen Lösung mit Styrol diffusionsbedingt sehr langsam. Wie die GC-Messungen zeigen, kann von einer Sättigung erst nach mehreren zehn Stunden ausgegangen werden. Die Sättigung von Wasser mit Styrol (ungerührt) erfolgt sowohl bei MALLS-Experimenten ( $d = \text{konst.}$ , vgl. Abbildung 28) als auch im Teflonreaktor nach etwa 48 h.

#### 4.2.6 Elektronenmikroskopie

Die direkte Abbildung von Monomertröpfchen mit Elektronenmikroskopie ist nicht möglich, da diese Messungen im Hochvakuum durchgeführt werden. Eine leicht flüchtige Verbindung wie Styrol würde daher im Probenraum verdampfen. Emulsionstropfen lassen sich jedoch durch verschiedene Färbetechniken („Staining“) fixieren und elektronenmikroskopisch abbilden. In [51, 52] wurde die Staining-Technik mit Osmiumtetroxid ( $\text{OsO}_4$ ) für (stabilisierte) Styrolemulsionen verwendet.

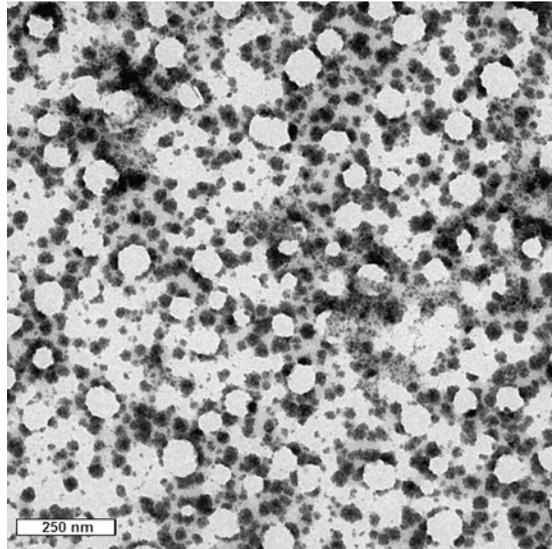
Diese Technik sollte zum Nachweis der Nanotröpfchen in wässrigen Styrollösungen angewendet werden. Neben gesättigten Styrollösungen wurde zum Vergleich auch reines Wasser mit Osmiumtetroxid behandelt. In beiden Fällen färbte sich die Lösung tiefbraun, was die Reduktion von  $\text{OsO}_4$  anzeigt. Die Probenvorbereitung für die TEM-Aufnahmen erfolgte durch Trocknen. In Abbildung 36 ist eine Negativprobe mit reinem Wasser abgebildet.



**Abbildung 36** TEM-Aufnahme von mit Osmiumtetroxid gefärbtem Wasser

Wie Abbildung 36 zeigt, werden bei reinem Wasser sphärische Objekte von etwa 20 nm Größe abgebildet. Teilweise sind diese Teilchen zu größeren Aggregaten zusammengelagert. Die dunkle Färbung der Partikel lässt auf reduzierte Osmiumverbindungen schließen, da Osmiumtetroxid farblos bis gelblich ist. Des Weiteren sublimiert  $\text{OsO}_4$  sehr leicht und würde daher im Hochvakuum des Elektronenmikroskops aus der Probe entfernt werden. In [51] wird von einer „Schwärzung des Hintergrundes“ bei geringen  $\text{OsO}_4$ -Überschüssen berichtet, und in [53] führte eine zu lange Reaktionszeit zur Bildung von Artefakten. Osmiumtetroxid reagiert offensichtlich auch in reinem Wasser. Dies ließe sich auf Verunreinigungen zurückführen, die während der Probenbehandlung (z. B. langes Trocknen) auftreten können. Aufgrund der geringen verwendeten Konzentrationen sollten dabei kleinste Mengen in der Luft ausreichen.

Das Färben einer gesättigten wässrigen Styrollösung ist schon makroskopisch durch schnellere Dunkelfärbung im Vergleich zu reinem Wasser zu erkennen. Eine entsprechende TEM-Aufnahme ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Partikel sind mit 20 - 50 nm größer als beim Staining von reinem Wasser. Des Weiteren zeigt die Aufnahme weiße Flecke von etwa 100 nm Größe, die von dunklen Teilchen umgeben sind.



**Abbildung 37** TEM-Aufnahme von mit Osmiumtetroxid gefärbter wässriger Styrollösung

Die dunklen Primärpartikel könnten durchaus fixierte Nanodroplets sein. Dagegen spricht aber die Tatsache, dass auch ohne jegliche gelöste Substanz Artefakte ähnlicher Größe und Morphologie entstehen (Abbildung 36). Die Reaktion von Osmiumtetroxid mit molekular gelösten organischen Verbindungen führt zur Bildung von reduzierten Osmiumverbindungen (Osmiumsäureester, Osmiumdioxid), die nach Nukleierung und Teilchenwachstum entsprechende Partikel bilden. Dies ruft einen Anstieg von Größe und Anzahl der Teilchen im Vergleich zu reinem Wasser hervor.

Die Herkunft der hellen Flecke oder „Löcher“ in Abbildung 37 könnte auf während der Präparation verdampfte Nanotröpfchen aus Styrol zurückgeführt werden. Die Größe von etwa 100 nm liegt in der Größenordnung der mit Lichtstreuungsmethoden ermittelten Partikeldurchmesser. Nicht durchreagierte Styrol-Nanodroplets können beim Trocknen auf dem TEM-Träger als Platzhalter dienen. Durch das Vakuum im Elektronenmikroskop würde dann das Styrol verdampfen und nur „Löcher“ zurücklassen. Diese Erklärung wirft jedoch die Frage auf, warum die Styroltropfen im Gegensatz zu molekular gelöstem Styrol nicht wie bei [51, 52] mit Osmiumtetroxid reagieren. Unzureichende Reaktionsbedingungen, wie z. B. eine zu gering konzentrierte  $\text{OsO}_4$ -Lösung, wären als Erklärung denkbar. Dadurch würde Osmiumtetroxid bereits bei der Reaktion mit molekular gelöstem (und somit besser zugänglichem) Styrol verbraucht und stände nicht mehr zum Staining der Tröpfchen zur Verfügung. In [52] wurde ein optimales molares Verhältnis von  $\text{OsO}_4$  zu Styrol von 1,5 : 1 ermittelt. Bei Verhältnissen von kleiner als 1 : 1 bzw. größer als 2 : 1 konnten nur noch TEM-Aufnahmen minderwertiger Qualität erhalten werden (wobei dies nicht näher spezifiziert wurde). Dies zeigt die wesentliche Bedeutung der Stöchiometrie beim Staining von Styroltropfen. Bei den Versuchen in der vorliegenden Arbeit wurden  $4,9 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{OsO}_4$  zu 1 ml gesättigter Styrollösung gegeben. Bei der Annahme einer Styrolkonzentration von 2 mmol/l entspräche dies einem molaren Verhältnis von Osmiumtetroxid zu Styrol von 2,5 : 1. Wie jedoch in 4.2.5 mittels Gaschromatografie gezeigt werden konnte, schwankt die Styrolkonzentration wässriger Lösungen zwischen 1 und 3 mmol/l. Dies entspricht einem Verhältnis  $\text{OsO}_4$  zu Styrol von 1,7 : 1

bis 5 : 1. Diese Spanne liegt außerhalb des Bereichs optimaler Stöchiometrie nach [52]; ein Überschuss an Färbereagenz sollte jedoch in jedem Fall gewährleistet sein.

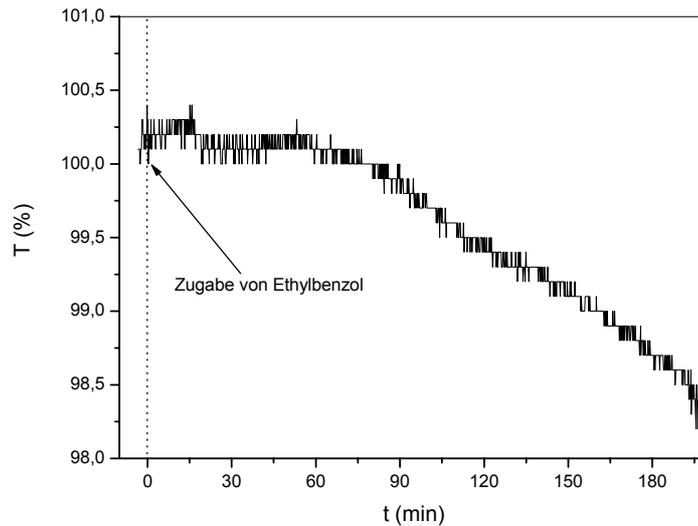
Im Gegensatz zu den hier untersuchten gesättigten wässrigen Styrollösungen wurden in [51, 52] tensidstabilisierte Emulsionen gefärbt. Dabei ist die Teilchenzahl sehr hoch, so dass sich ein Großteil des enthaltenen Styrols in Emulsionströpfchen befindet. Der Styrolgehalt ist bei entsprechenden Emulsionen viel höher als in wässriger Lösung. Der systematische Fehler bei der Dosierung des Färbereagenz ist somit viel geringer. Auch der amphiphile Charakter des Tensids sollte besser zur Kontaktvermittlung zwischen dem in der wässrigen Phase gelösten  $\text{OsO}_4$  und dem in den Emulsionstropfen lokalisierten Styrol beitragen als im Falle von unstabilierten Nanotröpfchen. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass sich um hydrophobe Oberflächen in wässriger Lösung eine Schicht von kleinen Gasblasen bildet ([54-59]). Diese Nanobubbles aus (hydrophobem) Gas wären als Barriere für die Diffusion von hydrophilen Substanzen ( $\text{OsO}_4$ , Sulfatradikalanion) denkbar.

Die Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie in Verbindung mit Staining gibt Hinweise auf die Existenz von Styrol-Nanotröpfchen. Für einen Nachweis sind allerdings noch weitergehende systematische Untersuchungen mit dieser Methode nötig.

#### **4.2.7 Lösungszustand einer wässrigen Styrollösung**

Nach [10] kann Styrol bei höheren Temperaturen auch thermisch initiiert polymerisieren. Jedoch tritt nach [60] die thermische Selbstinitiiierung erst ab  $80\text{ °C}$  in adäquaten Geschwindigkeiten auf und ist demnach unter den Bedingungen des Standardversuches ( $70\text{ °C}$ ) nicht von Bedeutung. Um jedoch die thermische Initiierung als Ursache für die Trübung einer Styrollösung ausschließen zu können, wurde ein Standardexperiment mit dem nicht polymerisierbaren Styrolanalogon Ethylbenzol durchgeführt.

Der in Abbildung 38 dargestellte Transmissionsverlauf beim Lösen von Ethylbenzol in Wasser zeigt prinzipiell die gleiche Struktur wie beim Standardexperiment mit Styrol.



**Abbildung 38** Verlauf der Transmission beim Lösen von Ethylbenzol in Wasser unter Standardbedingungen (entgastes Wasser, Teflonreaktor, 70 upm, 70 °C, 409 nm)

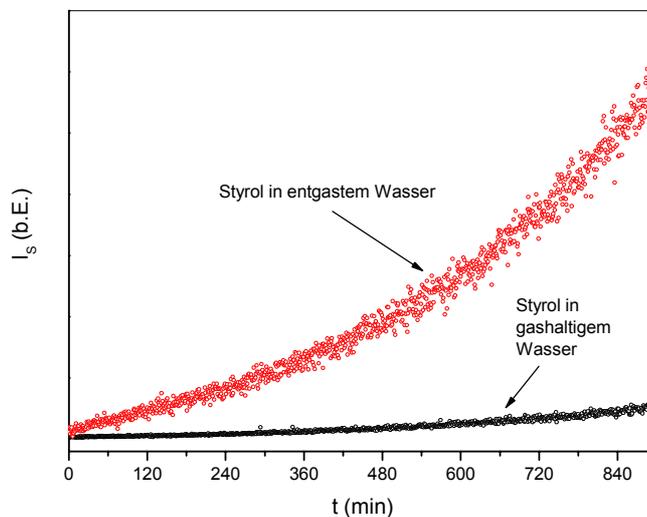
Nach der Zugabe der zu lösenden organischen Verbindung bleibt die Durchlässigkeit für etwa 60 min konstant. Danach erfolgt ein kontinuierlicher Transmissionsabfall über mindestens 120 min. Die zu beobachtende Abnahme der Durchlässigkeit beim Lösen von Ethylbenzol in Wasser lässt weitestgehend darauf hin, dass im analogen Fall beim Lösen von Styrol in Wasser die Polymerisation von Styrol durch thermische Selbstinitiierung als Ursache dieses Abfalls ausgeschlossen werden kann. Vielmehr ist der Transmissionsabfall auf das Lösen von Styrol (und anderen organischen Flüssigkeiten) in der wässrigen Phase zurückzuführen.

Die Untersuchungen mit statischer Lichtstreuung, dynamischer Lichtstreuung, Lichtmikroskopie sowie Elektronenmikroskopie konnten die Existenz von Nanodroplets in für das Auge transparenten wässrigen Styrollösungen nachweisen bzw. bestätigen. Dabei handelt es sich um bis zu mehrere hundert Nanometer große Styrolaggregate. Die Größe der Aggregate unterliegt dabei starken Fluktuationen. Auch innerhalb von Messungen einer Methode streuen die Werte für die ermittelten Tröpfchengrößen teilweise erheblich.

Da es sich bei den untersuchten Lösungen immer um makroskopisch heterogene Systeme handelt (Styrolüberschuss auf der Wasserphase), kann im gesättigten Zustand von einem dynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden. Dabei befindet sich das System in einem kritischen Zustand. Geringste Änderungen des Systems (Temperatur, Druck) führen dabei zur (mikroskopischen) Phasentrennung bzw. zum Auflösen von Nanotröpfchen. Dies erklärt die Existenz von Styrolaggregaten bei der kompletten Sättigung der Lösung. Dieser Vorgang kann je nach Versuchsbedingung (Temperatur, Rühren) mehrere Stunden bis Tage dauern. Dagegen zeigen statische Lichtstreuung bzw. Transmissionsmessungen in Zusammenhang mit absoluten Konzentrationsmessungen durch GC-Messungen, dass sich bereits zu Beginn des Lösungsvorgangs Nanodroplets bilden. Dies geschieht also weit entfernt vom kritischen Zustand der gesättigten Styrollösung.

Eine Bildung von Aggregaten von in Wasser gelösten Kohlenwasserstoffen wird in verschiedenen Arbeiten behandelt. Schon bei dem vollständig mit Wasser mischbaren 1-Propanol werden in [61] Cluster von 8 Molekülen nachgewiesen. UV-Untersuchungen in [62, 63] zeigen eine geringe Polarität der Mikroumgebung von in Wasser gelösten Benzolderivaten, was auf größere Aggregate schließen lässt.

Eine Schlüsselrolle bei der Erklärung der Nanotröpfchen spielt der Gasgehalt des Wassers. In [64, 65] wurde beobachtet, dass eine Emulsion von Alkanen in entgastem Wasser über mehrere Stunden stabil bleibt, während im nicht entgasten Fall eine schnelle Phasenseparation erfolgt. Ein analoges Ergebnis lieferten Versuche mit MALLS in der vorliegenden Arbeit. In Abbildung 39 ist der Verlauf der Streuintensität von entgastem und gashaltigem Wasser in MALLS-Experimenten nach Zugabe von Styrol dargestellt.



**Abbildung 39** Zeitliche Entwicklung der Streuintensität von Styrol in Wasser, gemessen mit MALLS

Die Daten zeigen einen deutlich stärkeren Anstieg der Streuintensität von Styrol in entgastem Wasser. Offensichtlich führt das Entgasen zu einer besseren Stabilisierung der gebildeten Styrolaggregate. Dieses Ergebnis wird durch verschiedene Arbeiten zum hydrophoben Effekt, d. h. eine langreichweitige Anziehung zwischen hydrophoben Oberflächen in Wasser, bestätigt. In [54-57, 59] wurde mit Hilfe von Kraftmikroskopie die Existenz von Nanobubbles auf hydrophoben Oberflächen nachgewiesen. Diese Nanobubbles werden als Ursache der langreichweitigen hydrophoben Wechselwirkungen diskutiert, die in einzelnen Fällen bis zu 300 nm betragen können ([66]). Dabei fungieren die an hydrophoben Oberflächen vorhandenen Gasblasen im Nanometerbereich als Brückenbildner ([58]) und rufen so eine langreichweitige Attraktion hervor. Im Gegenzug konnte in [57] eine Abnahme der hydrophoben Wechselwirkung in entgastem Wasser gezeigt werden. Das gleiche Ergebnis liefert MALLS in dieser Arbeit (vgl. Abbildung 39).

Zusammenfassend lässt sich eine wässrige Styrollösung wie folgt charakterisieren:

Die molare Sättigungskonzentration von Styrol in Wasser scheint weitaus geringer zu sein als die absolute Löslichkeit.

In Wasser bilden sich spontan Styrolaggregate einer Größe von bis zu mehreren hundert Nanometern. Diese Nanodroplets bilden sich auch bei Konzentrationen weit entfernt von der absoluten Sättigungskonzentration von Styrol in Wasser.

Die Bildung dieser Styrol-Nanodroplets wird durch Entgasen des Wassers begünstigt, da damit die attraktiven hydrophoben Wechselwirkungen durch Nanobubbles stark verringert werden.

## 4.3 Der Polymerisationsverlauf

### 4.3.1 Modifizierung des Standardversuches

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt werden konnte, führt bereits die Equilibrierung von Styrol mit Wasser zu einer Zunahme der Trübung infolge der Ausbildung von Styroltröpfchen mehrerer hundert Nanometer. Um den Lösevorgang des Monomers in Wasser bei jedem Experiment verfolgen zu können, wurde der Standardversuch dahingehend geändert, dass die Transmission ausgehend von thermisch equilibriertem Wasser, beginnend mit der Monomerzugabe, aufgezeichnet wurde.

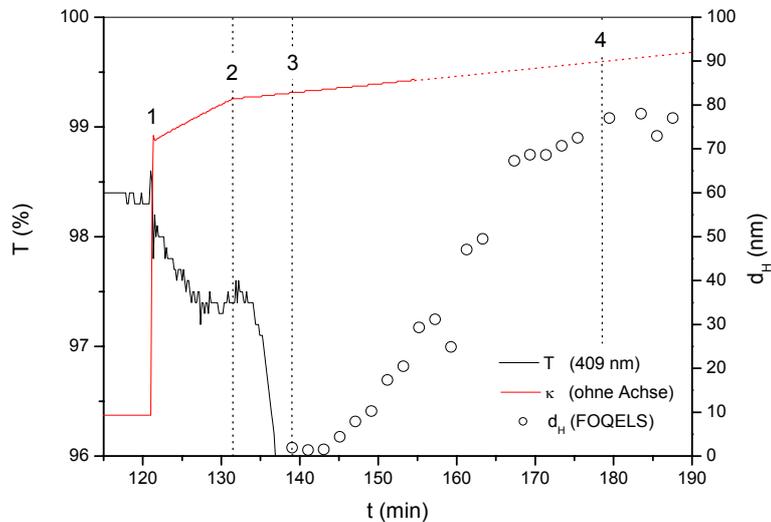
Des Weiteren wurde die Zeit der Equilibrierung des Systems mit Styrol konstant gehalten ( $t_E = 120$  min) bzw. bei deren Variation exakt gemessen.

Wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, ist die Trübungsmessung eine wertvolle Methode zur Charakterisierung des untersuchten Systems. Um die Messempfindlichkeit dieser Methode weiter zu verbessern, wurde die Detektionswellenlänge beim SPEKOL 11 verringert. Gegenüber 546 nm in vorangegangenen Arbeiten ([8, 9, 34]) und ersten Versuchen dieser Arbeit wurde nun die Durchlässigkeit bei 409 nm gemessen. Gemäß der RAYLEIGH'schen Abhängigkeit  $I_s \sim 1/\lambda^4$  sollte die Streuung bei 409 nm etwa die 3fache Intensität gegenüber der bei 546 nm aufweisen.

### 4.3.2 Feinstruktur der Transmission

Durch eine starke Vergrößerung der Transmissionskurve bis zum Zeitpunkt der Nukleierung konnten bereits verschiedene Effekte nachgewiesen werden. Zum einen führt die Bildung von Styrol-Nanotröpfchen in der Equilibrierungsphase zu einem leichten Abfall der Transmission, zum anderen tritt in der Nukleierungsphase das Phänomen des JUMBO-Effekts auf. Die Feinstruktur der Transmission (bzw. Trübung) liefert somit wichtige Informationen zur Charakterisierung der verschiedenen Phasen der Polymerisationsexperimente. In Abbildung 40 ist die Feinstruktur der

Transmission für den Bereich der Teilchenbildung eines modifizierten Standardversuches dargestellt, wie in Kap. 4.3.1 beschrieben.



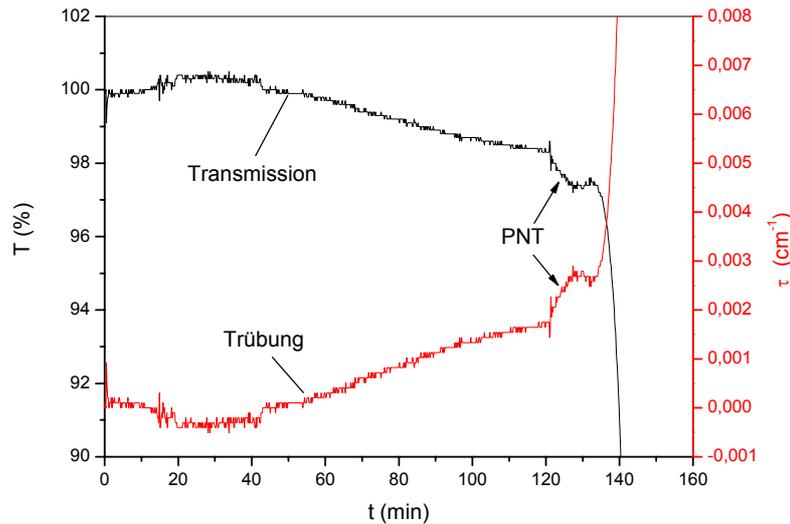
**Abbildung 40** Zeitlicher Verlauf eines Standardexperiments bei 409 nm Transmissionswellenlänge: **1** - Initiierung 120 min nach Styrolzugabe, **2** - Nukleierung, **3** - erste Teilchendetektion mit FOQELS, **4** - Ende des Teilchenwachstums

Zum Zeitpunkt der Initiierung (1) ist die Transmission bereits auf 98,5 % abgefallen; dies indiziert die Bildung von Styrol-Nanotröpfchen (vgl. 4.2). Mit der Initiierung sinkt die Transmission weiter ab, bis sie bei der Nukleierung (2) infolge des JUMBO-Effekts kurzzeitig wieder ansteigt. Der steile Abfall der Durchlässigkeit nach der Teilchenbildung ist auf ein schnelles Wachstum der Teilchen zurückzuführen, die nach etwa 7 min erstmals mit FOQELS detektiert werden können (3). Ein stabiler PS-Latex mit konstanter Teilchengröße zeigt den Endpunkt des Experiments an (4).

### 4.3.3 Die „prä nukleative Trübung“

Die erhöhte Empfindlichkeit der Trübungsmessungen bei 409 nm macht neben den schon bekannten Merkmalen auch einen neuen Effekt in der Feinstruktur der Transmission sichtbar (vgl. Abbildung 40). Dieser „prä nukleative Transmissionsabfall“ bzw. die „prä nukleative Trübung“ (PNT) wird in dieser Arbeit erstmalig beschrieben. Um diesen Effekt genauer zu charakterisieren, wurden die Transmissionsdaten in Trübung umgerechnet (vgl. 2.4.1).

Durch die Transformation von Transmission in Trübung bleiben die charakteristischen Merkmale des Polymerisationsverlaufs erhalten, da im betrachteten Bereich praktisch nur eine Spiegelung der Ordinate erfolgt (Abbildung 41).

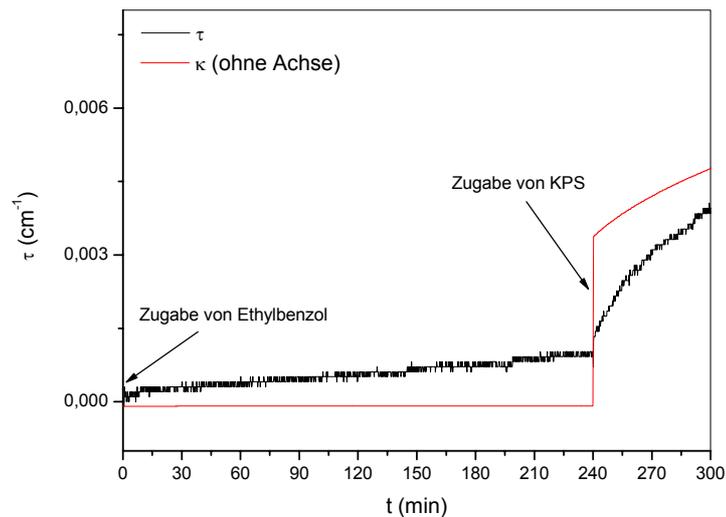


**Abbildung 41** Die Feinstruktur von Transmission und Trübung eines Standardexperiments 409 nm.

In beiden Darstellungen ist der Effekt der prä-nukleativen Trübung (PNT) deutlich zu erkennen. Dabei ist der Trübungsanstieg bis zum Beginn der Teilchenbildung (JUMBO-Effekt) nahezu linear.

Nach der Theorie der aggregativen Nukleierung ([8]) erfolgt die Teilchenbildung im untersuchten System mit der kritischen Übersättigung der wässrigen Phase mit Styrololigomeren. Die Kettenlänge der nukleierenden Spezies beträgt dabei zwischen 2 und 5 Monomereinheiten ([23, 67]). Die Kettenlänge wird im Wesentlichen durch die kinetische Kettenlänge bestimmt, welche die mittlere Kettenlänge bei der Terminierung unter den gegebenen Bedingungen darstellt ([10]). Bei der angenommenen Kettenlänge der nukleierenden Styrololigomere von fünf Monomereinheiten liegt allerdings die Partikelgröße unter 1 nm. Diese geringe Teilchengröße sollte erfahrungsgemäß einen kaum messbaren Effekt auf die Trübung haben.

Um Styrololigomere als Ursache für die prä-nukleative Trübung ausschließen zu können, wurden zum Standardexperiment analoge Versuche ohne polymerisierbare „Monomere“ durchgeführt. Abbildung 42 zeigt den Verlauf von Leitfähigkeit und Trübung für ein entsprechendes Experiment mit Ethylbenzol.



**Abbildung 42** Verlauf der Trübung einer wässrigen Lösung von Ethylbenzol bei Zugabe von KPS

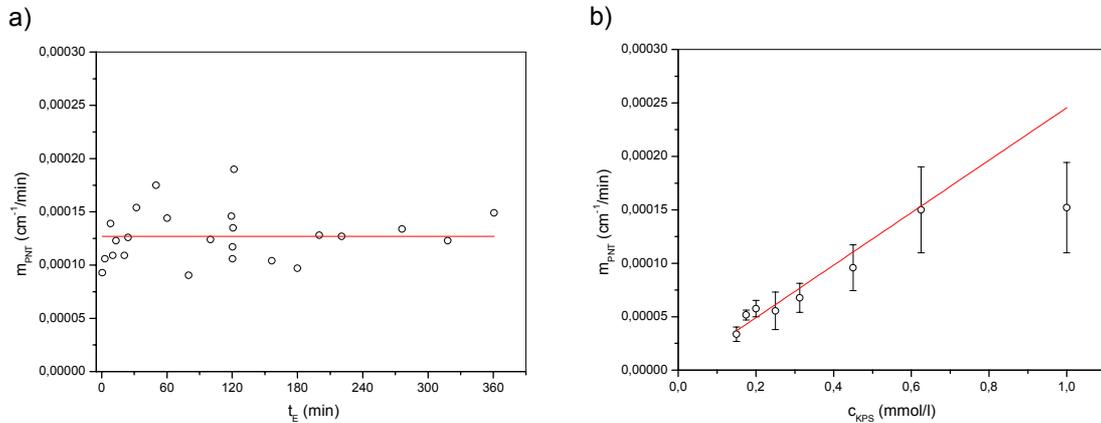
Da Ethylbenzol nicht polymerisierbar ist, sollte bei der Initiierung mit KPS auch keine Kettenreaktion stattfinden. Während der Equilibrierungsphase des Systems mit Ethylbenzol steigt die Trübung an. Dies kann analog zu vorangegangenen Ergebnissen auf die Bildung von Nanotröpfchen zurückgeführt werden. Mit der Zugabe des Initiators erfolgt wie erwartet ein Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund der thermischen Zersetzung von KPS. Überraschenderweise steigt auch die Trübung der Lösung weiter an. Das System zeigt also ebenfalls eine „prä nukleative Trübung“, und das in Abwesenheit von Polymer und ohne Nukleierung! Der Anstieg der Trübung ist im Fall von Ethylbenzol ähnlich wie beim Standardversuch mit Styrol.

Das Phänomen der PNT ist somit nicht auf die Trübung durch Styrololigomere allein zurückzuführen. Verschiedene Erklärungsansätze lassen sich mit der Existenz von Nanotröpfchen (Trübungszunahme vor Initiatorzugabe) ableiten:

1. Durch die Zugabe des Elektrolyten KPS wird die Ionenstärke in der wässrigen Lösung deutlich erhöht. Dies würde bei elektrostatisch stabilisierten Systemen verstärkt zu Koagulation und somit Vergrößerung der Nanotröpfchen führen. Diese würden gemäß  $I_s \sim r^6$  Licht viel intensiver streuen, woraus eine erhöhte Trübung resultieren würde.
2. Eine andere Ursache für die PNT könnte die Adsorption von KPS-Zersetzungsprodukten an der Grenzfläche zwischen Wasser und den Nanotröpfchen sein. Das würde zur Änderung des Brechungsindex der Grenzfläche und somit zur Änderung der Streuintensität der Nanodroplets führen, die über die Trübung detektiert wird.

Aus der stark oxidierenden Wirkung von KPS lässt sich ein weiterer Erklärungsansatz ableiten. Wie unveröffentlichte Ergebnisse von TAUER et al. und andere Arbeiten ([68]) zeigen, kann eine wässrige KPS-Lösung mit verschiedenen organischen Zusätzen (Styrol, Benzol, Hexan) reagieren. Entsprechende Reaktionsprodukte könnten oberflächenaktiv sein und die Bildung von mizellaren Aggregaten begünstigen. Auch in diesem Fall wäre ein Trübungsanstieg die Folge.

Die Linearität des Trübungsanstiegs der prä nukleativen Trübung ermöglicht einen Vergleich des Anstiegs  $m_{\text{PNT}}$  bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Wie in Abbildung 43 dargestellt ist, verändert sich dieser Anstieg nicht bei verschiedenen Equilibrierungszeiten, dagegen hängt er eindeutig von der Initiatorkonzentration ab.



**Abbildung 43** Linearer Anstieg der prä nukleativen Trübung bei Variation der Equilibrierungszeit  $t_E$  und somit der Styrolkonzentration (a) sowie der Variation der Initiatorkonzentration (b)

Die Unabhängigkeit des linearen Anstiegs der PNT von der Styrolkonzentration sowie die Abhängigkeit desselben von der Initiatorkonzentration weist auf einen durch die Ionenstärke kontrollierten Prozess hin. Je höher die zugegebene Menge an Elektrolyten (KPS-Lösung), desto stärker steigt die Trübung von wässrigen organischen Lösungen an. Offenbar werden die organischen Moleküle durch KPS-Zugabe aus der Lösung ausgesalzen und bilden größere bzw. mehr Aggregate, die zu einer stärkeren Lichtstreuung führen. Je größer die Ionenstärke, desto größer ist auch der Effekt.

Wie die Ausführungen zeigen, bleibt die exakte Ursache der hier erstmals beschriebenen prä nukleativen Trübung unklar. Die experimentellen Ergebnisse weisen zwar auf einen Aussalzeffekt durch KPS hin, jedoch sind zur endgültigen Aufklärung des Mechanismus der PNT noch weitere Untersuchungen nötig.

## 4.4 Untersuchungen zur Nukleierung

### 4.4.1 Die Experimente

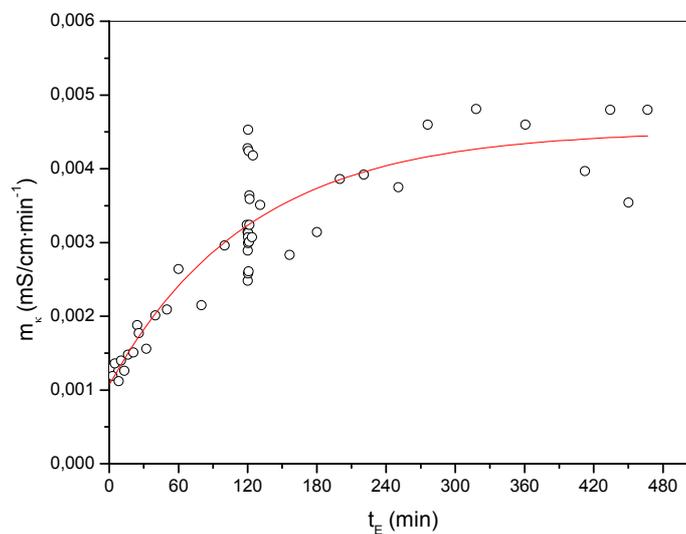
Wie schon in 4.1.2 gezeigt werden konnte, ist die Zeit von der Initiierung bis zum charakteristischen Leitfähigkeitsknick von der Dauer der Equilibrierung des Wassers mit Styrol ( $t_E$ ) abhängig. Diese Zeitdauer (Initiierung - Leitfähigkeitsknick) wird in dieser Arbeit allgemein als Nukleierungszeit  $t_N$  bezeichnet, da der Leitfähigkeitsknick nach [8] die Ausbildung einer zweiten Phase indiziert. Um den Einfluss von  $t_E$  auf  $t_N$  genauer zu untersuchen, wurden Standardexperimente bei einer Initiatorkonzentration  $c_{\text{KPS}} = 0,625$  mmol/l und Variation der Equilibrierungszeit durchgeführt. Des

Weiteren wurde eine Versuchsreihe bei konstanter Equilibrierungszeit  $t_E = 120$  min bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen aufgenommen.

#### 4.4.2 Leitfähigkeit

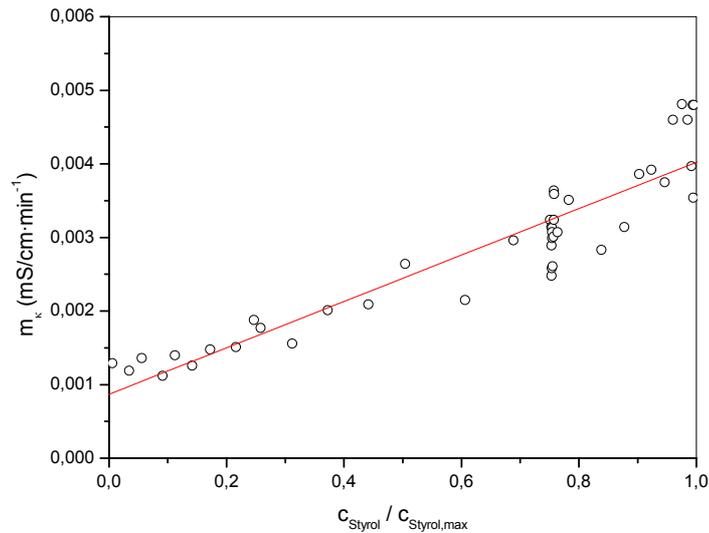
Die elektrische Leitfähigkeit ist nach [8] eine wichtige Sonde für das untersuchte System. Sie wird bei der Zersetzung von KPS in Wasser weitgehend durch die Konzentration der entstehenden Protonen bestimmt. Verschiedene Arbeiten ([8, 9]) berichten von einer veränderten Zerfallsgeschwindigkeit von KPS in Gegenwart verschiedener Additive. Diese unterschiedlichen Zerfallsgeschwindigkeiten spiegeln sich in verschiedenen Anstiegen der Leitfähigkeitskurve wider. Während Natriumsulfat, Ethanol und Hexan nur geringe Auswirkungen auf den Zerfall von KPS haben, scheinen Styrol, Benzol und Ethylbenzol diesen stark zu beschleunigen. Diese induzierte Zersetzung resultiert in einer erhöhten Geschwindigkeitskonstante von  $k_{d1} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Gegensatz zu  $k_{d1} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  in reinem Wasser ([9]). Augenscheinlich tritt dieser induzierte Zerfall von KPS besonders bei aromatischen Systemen auf, wobei jedoch die Ursache dieses Befundes noch nicht geklärt ist.

Bestimmt man den Anstieg der Leitfähigkeit im Anfangsstadium des Standardexperiments (von der Initiierung bis zur Nukleierung), so ergibt sich in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit der in Abbildung 44 dargestellte Zusammenhang.



**Abbildung 44** Veränderung des Anstiegs der Leitfähigkeit  $m_k$  von der Initiierung bis zur Nukleierung bei Variation der Equilibrierungszeit  $t_E$

Die Daten zeigen deutlich, dass der Anstieg der Leitfähigkeit eine Funktion der Equilibrierungszeit ist. Aus der mittels GC gewonnenen Kalibrierkurve lässt sich  $t_E$  direkt in Konzentrationen von Styrol umrechnen (vgl. Abbildung 45).



**Abbildung 45** Veränderung des Anstiegs der Leitfähigkeit  $m_k$  von der Initiierung bis zur Nukleierung in Abhängigkeit von der absoluten Styrolkonzentration  $c_{\text{Styrol}}$ . (Die Konzentrationen sind dabei Relativwerte zur Sättigungskonzentration, vgl. 4.2.5.)

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Leitfähigkeitsanstiegs von der Styrolkonzentration. Die Leitfähigkeit ist dabei eine Funktion des Zerfalls von KPS; ihr Anstieg steht somit in Relation zur absoluten Zerfallsgeschwindigkeit. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit, desto größer ist der Anstieg der Leitfähigkeit, da bei der Reaktion die Mobilität der Produkte gegenüber KPS ansteigt.

Eine verringerte Rekombinationsgeschwindigkeit der beim Zerfall gebildeten Sulfat-anionradikale durch Weiterreaktion mit Styrol ist als Ursache für die Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit denkbar. Jedoch ist nach [69] bei der homolytischen Spaltung von KPS die Rückreaktion durch Rekombination vernachlässigbar gering. Diese Aussage ist plausibel, da bei der Zersetzung zwei gleich geladene Ionen entstehen, die sich abstoßen. Daher sollte dieser Mechanismus im untersuchten System keinen bestimmenden Beitrag zur Reaktionsbeschleunigung leisten.

Nach [68, 70] kann sich die Zersetzung von Kaliumperoxodisulfat in wässriger Lösung aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzen. Neben der homolytischen Spaltung kann ein induzierter Zerfall durch Reaktion verschiedener Verbindungen mit dem Peroxodisulfat-Ion zu einem Anstieg der Bruttozerfallsgeschwindigkeit von KPS führen. Wie schon in [8, 9] berichtet wurde, führt die Anwesenheit von Styrol zu einem induzierten Zerfall von KPS in Wasser und somit zu einer Zunahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Wie Abbildung 45 zeigt, lässt sich der Anstieg der Leitfähigkeit als lineare Funktion der absoluten Styrolkonzentration in Wasser darstellen. Die Extrapolation der Gerade auf  $c_{\text{Styrol}} = 0$  ergibt einen Anstieg von  $m_k = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mS/cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Leitfähigkeitsanstieg von KPS in Wasser ohne Styrol von  $m_k = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mS/cm} \cdot \text{min}^{-1}$  überein. Damit wird die erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit durch einen induzierten Zerfall zusätzlich zur homolytischen Spaltung des Peroxodisulfat-Ions bestätigt. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Styrolkonzentration weist weiterhin

auf einen Reaktionsmechanismus höherer Ordnung hin. Denkbar wäre folgende kinetische Gleichung nach [68]:

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{d1} \cdot [S_2O_8^{2-}] + k_{d3} \cdot [C_8H_8] \cdot [S_2O_8^{2-}] \quad \text{Gleichung 54}$$

bzw. vereinfacht:

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = (k_{d1} + k_{d3} \cdot [C_8H_8]) \cdot [S_2O_8^{2-}] \quad \text{Gleichung 55}$$

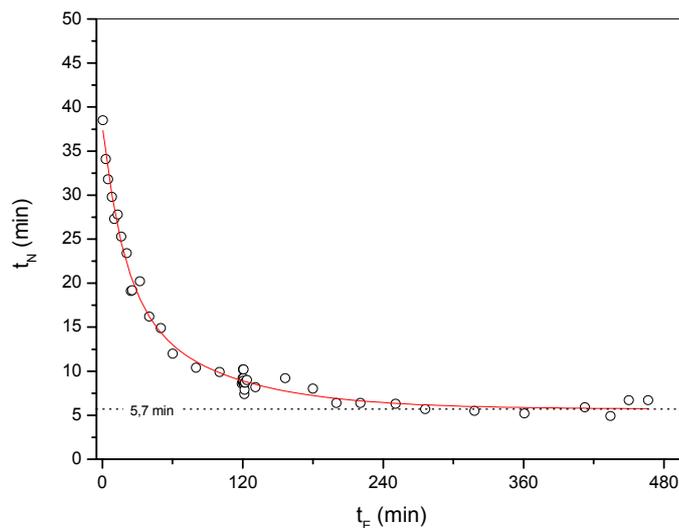
Diese Gleichung erklärt den scheinbaren Anstieg der Zerfallskonstante  $k_{d,s}$  bei Anstieg der Styrolkonzentration:

$$k_{d,s} = (k_{d1} + k_{d3} \cdot [C_8H_8]) \quad \text{Gleichung 56}$$

Der vorgeschlagene Mechanismus kann die experimentellen Ergebnisse qualitativ erklären, jedoch bedarf es für eine Bestätigung bzw. Quantifizierung weiterer detaillierter Untersuchungen, einschließlich der Analyse der Reaktionsprodukte.

#### 4.4.3 Nukleierungszeit $t_N$

Während in 4.1.2 die Reproduzierbarkeit des Standardexperiments untersucht wurde, sollen hier die Ergebnisse unter mechanistischen Gesichtspunkten diskutiert werden. In Abbildung 46 ist die Abhängigkeit der Nukleierungszeit  $t_N$  von der Equilibrierungszeit  $t_E$  dargestellt.



**Abbildung 46** Veränderung der Nukleierungszeit  $t_N$  mit Variation der Equilibrierungszeit  $t_E$  von Wasser und Styrol im Standardversuch ( $C_{KPS} = 0,625$  mmol/l)

Die Zeitdauer von der Initiierung bis zum charakteristischen Leitfähigkeitsknick, der die Ausbildung der Latex-Phase indiziert, ist bei Equilibrierungszeiten von 0 - 180 min stark von dieser abhängig. Ausgehend vom Mechanismus der aggregativen Nukleierung nach [8] erfolgt die Teilchenbildung bei der kritischen Übersättigung der wässrigen Phase mit Styrololigomeren. Dabei ergibt sich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{br}$  in der stationären Phase im Allgemeinen aus Kettenwachstum ([10]):

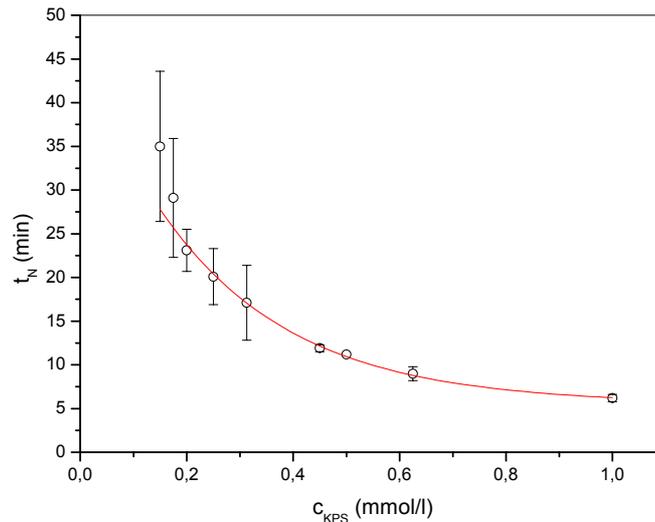
$$v_{Br}^P = k_P \cdot [P\cdot] \cdot [M] \quad \text{mit} \quad [P\cdot] = \sqrt{\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t}}$$

**Gleichungen 57**

Diese allgemeine Gleichung kennzeichnet eine Reaktion 2. Ordnung, d. h. die Polymerisationsgeschwindigkeit und somit die Konzentration der Oligomere ist sowohl von der Radikal- als auch von der Monomerkonzentration abhängig. Die Abnahme von  $t_N$  mit zunehmender Lösezeit ist auf eine wachsende Polymerisationsgeschwindigkeit (und damit eher erreichte kritische Übersättigung) bei wachsender Monomerkonzentration zurückzuführen. Dies zeigt auch, dass die Diffusion von Styrol in Wasser der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polymerisation ist. Monomer, das durch Polymerisation verbraucht wird, kann nicht in ausreichender Geschwindigkeit aus der makroskopischen Monomerphase durch die wässrige Phase nachgeliefert werden. Die Nukleierungsdauer  $t_N$  erreicht ab einer Styrol-Lösezeit von etwa 180 min ihren minimalen Wert von 5,7 min, der sich bei der gegebenen Initiatorkonzentration auch bei längeren Equilibrierungszeiten nicht mehr ändert. Diese Zeit entspricht auch der Zeitdauer der absoluten Sättigung der wässrigen Phase mit Styrol aus GC-Experimenten.

Die Variation der absoluten Konzentration von Styrol in der wässrigen Phase über die Variation der Equilibrierungszeit  $t_E$  ermöglicht somit die exakte Einstellung der Nukleierungszeit.

Hält man die Equilibrierungszeit konstant (120 min) und variiert die Initiatorkonzentration  $c_{KPS}$ , so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei Variation der Equilibrierungszeit. Eine Verringerung der Initiatorkonzentration führt zu einer Zunahme der Nukleierungszeit (vgl. Abbildung 47).

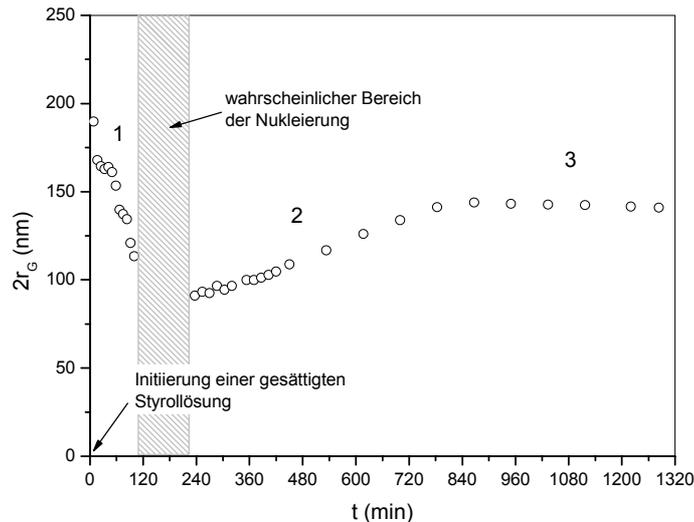


**Abbildung 47** Veränderung der Nukleierungszeit  $t_N$  mit Variation der Initiatorkonzentration  $c_{KPS}$  im Standardversuch ( $t_E = 120$  min).

Diese Kurve lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Gleichungen 57 verstehen. Bei konstanter Monomerkonzentration ( $t_E = \text{konst.}$ ) erhöht sich die Polymerisationsgeschwindigkeit und verkürzt sich die Zeit bis zur kritischen Übersättigung und somit zur Nukleierung ( $t_N$ ). Die großen Fehler bei geringen Initiatorkonzentrationen lassen sich zum Teil auf Verdünnungsfehler zurückführen, die mit abnehmender Konzentration zunehmen.

#### 4.5 Die Messung des Polymerisationsverlaufes mit MALLS

Mit Hilfe der (statischen) Vielwinkellichtstreuung MALLS wurde die Teilchengrößenentwicklung während einer emulgatorfreien Emulsionspolymerisation untersucht. Da bei der verwendeten Apparatur der Firma Wyatt die Temperierung und Rührung nicht möglich ist, wurde ein abgewandelter Standardversuch mit Redoxinitierung bei Raumtemperatur zur Polymerisation eingesetzt (vgl. 3.1.2). Die veränderten Reaktionsbedingungen resultieren in längeren Reaktionszeiten sowie geringeren Umsätzen. Allerdings handelt es sich auch um eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von Styrol, und somit sind qualitativ die gleichen Effekte bzw. Mechanismen in Analogie zum Standardversuch anzunehmen. In Abbildung 48 ist der Verlauf der mittleren Teilchengröße für einen redoxinitiierten Standardversuch mit MALLS abgebildet.



**Abbildung 48** Teilchengrößenverlauf einer redoxinitiierten emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol, gemessen mit MALLS (RT, ohne Rühren)

Die Polymerisation in der Lichtstreuökuvette zeigt drei charakteristische Zeitbereiche. In Abschnitt 1 nimmt die mittlere Teilchengröße ab, bis sie in Abschnitt 2 wieder ansteigt und in Abschnitt 3 einen konstanten Wert erreicht. In Analogie zum Partikelgrößenverlauf im Standardversuch (vgl. Abbildung 40) ist Abschnitt 2 als Teilchenwachstum zu klassifizieren, der mit der Nukleierung beginnt. In Abschnitt 3 hat der PS-Latex seine finale Partikelgröße erreicht. Auch dies entspricht dem Standardversuch.

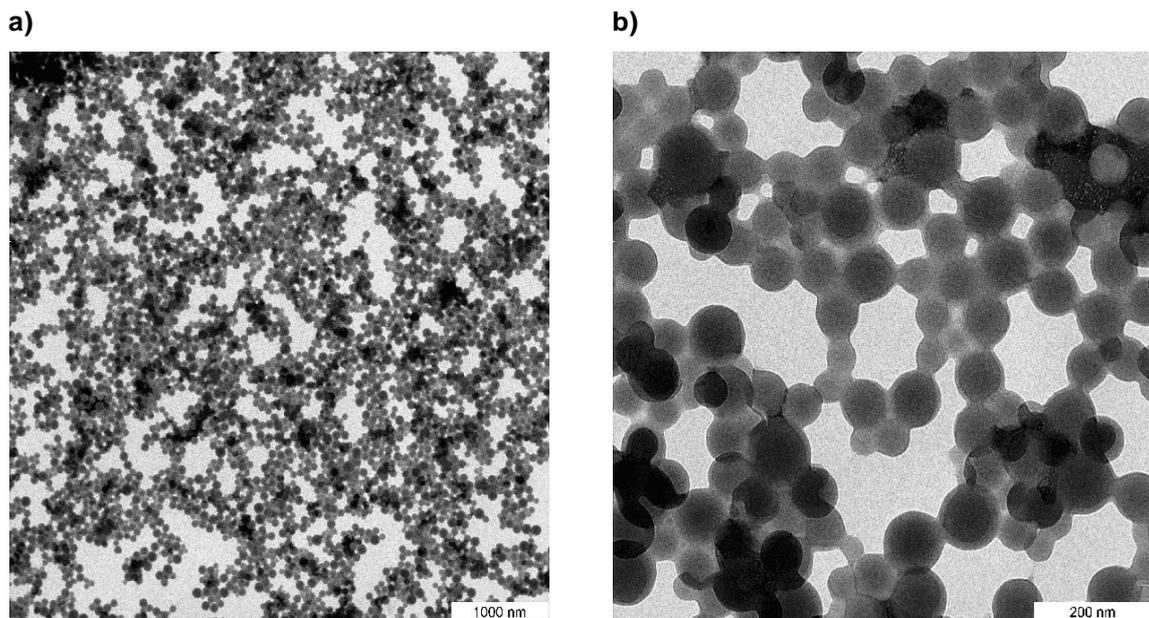
Die hohe Empfindlichkeit der Messmethode macht erstmals Teilchengrößen im prä-nukleativen Bereich (Abschnitt 1) innerhalb eines einzelnen Versuches zugänglich. Dabei kann allerdings der genaue Zeitpunkt der (Latex-) Teilchenbildung nicht bestimmt werden, da in den Lichtstreuökuvetten keine Leitfähigkeit gemessen wurde. Analoge redoxinitiierte Polymerisationen im Teflonreaktor (25 °C, 70 upm) zeigten Nukleierungszeiten von 30 - 50 min. Dies kann für die Versuche in Lichtstreuökuvetten als Minimum angenommen werden. Es ist hier jedoch von größeren Nukleierungszeiten auszugehen, da während der Messungen mit MALLS nicht gerührt wurde. Die Existenz von Teilchen in wässriger Styrollösung wurde bereits in 4.2 nachgewiesen. Die MALLS-Messungen liefern hier einen weiteren Hinweis auf Styrol-Nanotröpfchen in wässrigen Styrollösungen.

Für die Abnahme der mittleren Teilchengröße in Abschnitt 1 sind zwei verschiedene Ursachen denkbar: Zum einen wird ab der Initiierung Monomer verbraucht, das schneller aus Nanotröpfchen nachgeliefert wird als aus der makroskopischen Monomerphase. Ein Schrumpfen der Nanotröpfchen wäre die Folge. Zum anderen führt eine Überlagerung der Streukurven weniger großer Nanotröpfchen mit der vieler kleiner Latexpartikel zur Abnahme der mittleren Teilchengröße bei fortschreitender Reaktionszeit. Auch eine Kombination beider Effekte ist denkbar.

## 4.6 TEM-Bilder des Endlatexes

Da unter den Bedingungen des Standardversuches zum Zeitpunkt der Initiierung bereits Styrol-Nanotröpfchen mit einer Größe von mehreren hundert Nanometern vorliegen (vgl. 4.2), wären solche Aggregate als mögliche Reaktionsorte für die Polymerisation denkbar. Aufgrund der hohen Monomerkonzentration in solchen Nanodroplets müsste die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 16 auch entsprechend höher sein als in der wässrigen Phase. Daher wäre eine schnellere Auspolymerisierung der Tröpfchen im Vergleich zur Latexbildung nicht unwahrscheinlich. Daraus resultierende große Partikel ( $d > 100$  nm) sollten sich in diesem Fall im Endlatex nachweisen lassen. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sind Partikelgrößen sehr gut vergleichbar, da einzelne diskrete Objekte abgebildet werden.

Bei allen gemachten TEM-Aufnahmen zeigt sich jedoch das folgende, in Abbildung 49 dargestellte Ergebnis:

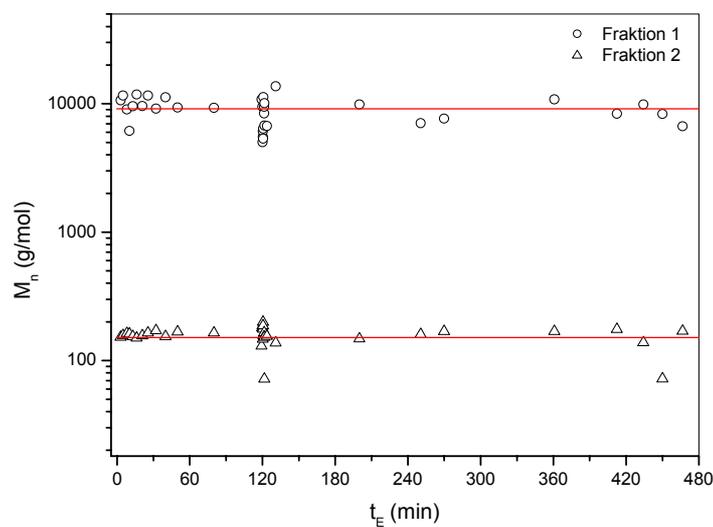


**Abbildung 49** TEM-Aufnahmen eines im Standardversuch hergestellten PS-Latex

Die Aufnahmen eines Endlatexes zeigen eine enge Teilchengrößenverteilung bei einem mittleren Durchmesser von etwa 80 nm. Es sind nur Partikel in diesem Größenbereich sichtbar; durchpolymerisierte Nano-Tröpfchen, die sich in Größe oder Morphologie von den „durchschnittlichen“ Latexpartikeln unterscheiden, sind nicht zu erkennen. Die Elektronenmikroskopie liefert somit keinen Hinweis auf die Monomertropfchen als Reaktionsort, wie in [71] angedeutet wurde. Offenbar können weder Peroxodisulfat-Ionen noch Oligomerradikale in ausreichender Geschwindigkeit in die mikroskopische Monomerphase (Nanodroplets) eintreten, um dort die Polymerisation in Konkurrenz zur wässrigen Phase zu starten.

## 4.7 Molmassen

Neben Untersuchungen im Bereich der Teilchenbildung, denen das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit galt, wurden auch die Endlatizes hinsichtlich der Molmasse des enthaltenen Polymers untersucht. Wie in [8] gezeigt werden konnte, enthält der Endlatex bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol mit KPS zwei Molmassenfractionen. Die kleineren Molmassen könnten nach [67, 72] den nukleierenden Oligomeren entsprechen, während Polymere größerer Molmassen nach der Teilchenbildung in den Latexpartikeln gebildet werden. Wie in Abbildung 50 dargestellt ist, sind sowohl die kleinen als auch die großen Molmassen nicht von der Equilibrierungszeit abhängig.



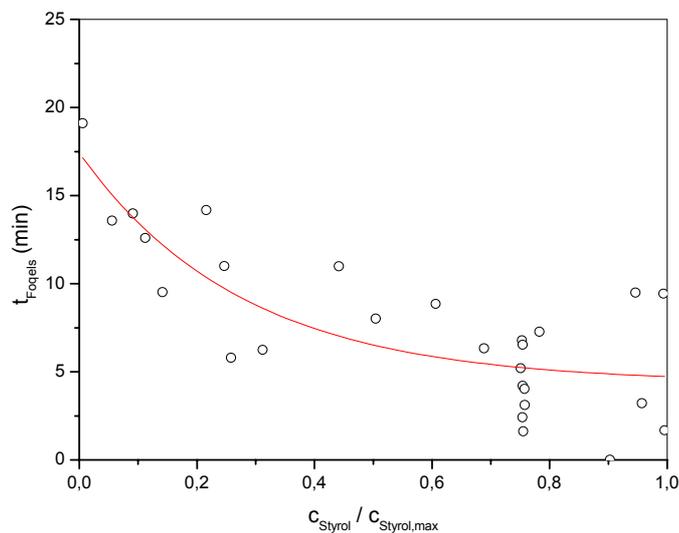
**Abbildung 50** Molmassen der Endlatizes in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit  $t_E$ , bestimmt mittels GPC

In allen Proben der Endlatizes zeigten die Elugramme zwei Molmassenfractionen. Die kleineren Molmassen sollen hier näher betrachtet werden, da sie eher den nukleierenden Spezies entsprechen als die höhermolekularen Produkte, die durch Kettenreaktion in den neu gebildeten Teilchen entstanden sind. Die niedermolekulare Fraktion entspricht eher der Zusammensetzung zum Zeitpunkt der Nukleierung bzw. unmittelbar danach. Die mit GPC bestimmten Molmassen liegen im niedermolekularen Bereich. Bei den ermittelten Werten ist von einem relativ großen Fehler auszugehen, da die GPC mit Polystyrolstandards  $M \geq 582$  g/mol geeicht wurde. Die Molmassen wurden demnach durch Extrapolation der Eichkurve bestimmt. Auch sind niedermolekulare Verbindungen nicht mehr völlig wechselwirkungsfrei mit der GPC-Säule, sondern werden nach Polarität getrennt. Dennoch zeigen die GPC-Messwerte, dass es sich bei den nukleierenden Spezies um Styrololigomere geringer Kettenlänge handelt. Nach MALDI-TOF-Ergebnissen in [67] enthalten entsprechende Latizes Oligomere eines Polymerisationsgrades von  $P \geq 2$  ( $M = 424$  g/mol für Dimer mit zwei Sulfatendgruppen). Die in der vorliegenden Arbeit durch GPC ermittelten Molmassen entsprechen im Rahmen des Fehlers einem Polymerisationsgrad von

wenigen Styroleinheiten und decken sich somit mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.

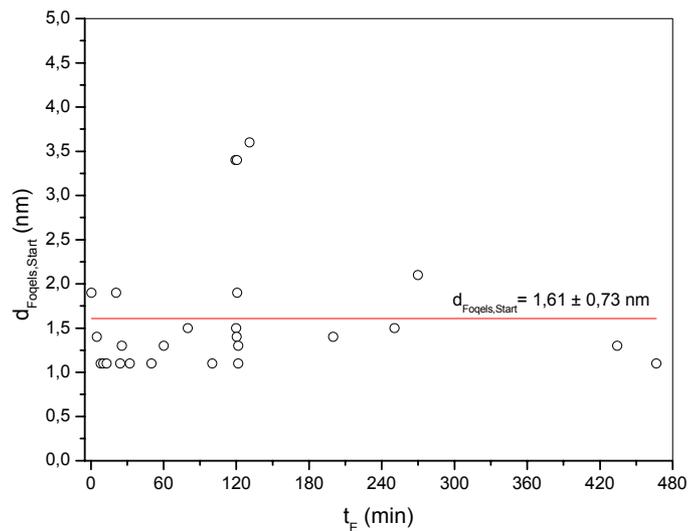
## 4.8 Detektion erster Teilchen

Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit der Nukleierung ist die Größe des kritischen Keims, also der ersten stabilen Teilchen. Die geringe Größe sowie ein schnelles Teilchenwachstum nach der Nukleierung erschweren deren Detektion. Die erste im System detektierte Partikelgröße lässt gewisse Rückschlüsse auf den kritischen Keim zu. Je früher die Detektion erfolgt, desto näher liegt diese Größe an der des kritischen Keims. In den Standardversuchen wurden die Partikelgrößen online mittels FOQELS gemessen. In Abbildung 51 ist die Zeit zwischen der Nukleierung (Leitfähigkeitsknick) und der erstmaligen Detektion von Teilchen durch FOQELS in Abhängigkeit von der relativen Styrolkonzentration dargestellt.



**Abbildung 51** Zeitdauer von der Nukleierung bis zur Detektion erster Teilchen mittels FOQELS  $t_{\text{FOQELS}}$  in Abhängigkeit von der relativen Styrolkonzentration

Die Detektionszeit mit FOQELS nimmt mit steigender Styrolkonzentration ab, da das Teilchenwachstum bei höheren Konzentrationen schneller ist. Es konnten jedoch in allen Fällen erst nach dem Leitfähigkeitsknick Teilchen gemessen werden. Die Größen der ersten mit FOQELS gemessenen Teilchen sind in Abbildung 52 dargestellt.



**Abbildung 52** Erste mittels FOQELS detektierte Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit  $t_E$

Die erste detektierbare Teilchengröße ist unabhängig von der Styrolkonzentration. Der Durchmesser ist dabei  $d_H = 1,61 \pm 0,73$  nm. Dieser Wert ist geringer als in der Literatur beschrieben ([9]: 9,3 nm, [72]: < 10 nm, [73]: 13 nm). Da es sich dabei jedoch um berechnete bzw. unter anderen Versuchsbedingungen ermittelte Werte handelt, kann der Teilchendurchmesser von 1,6 nm für die entsprechenden Bedingungen als richtig angenommen werden. Dieser Wert zeigt, dass die Partikelgröße zum Zeitpunkt der Nukleierung geringer sein muss als bisher angenommen. Da die Teilchendetektion frühestens etwa 2 min nach der Nukleierung stattfindet, ist zum Nukleationszeitpunkt eine noch kleinere Teilchengröße anzunehmen.

Bei einem Teilchendurchmesser von 1,6 nm und einem mittleren Polymerisationsgrad von 2 (aus GPC) ergibt sich eine Aggregationszahl von 3 bis 9 (bei angenommener Dichte von Polystyrol sowie  $M = 424$  bzw.  $156$  g/mol). Kurze Zeit nach der Teilchenbildung bestehen die wachsenden Latexpartikel aus wenigen Oligomermolekülen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu anderen Arbeiten ([8, 9, 73]), wo von größeren Partikeln mit bis zu 7000 Oligomermolekülen ausgegangen wird. Obwohl sich bei kleinen Fehlern im Partikeldurchmesser große Fehler in der Teilchenzahl der enthaltenen Moleküle ergeben ( $N \sim d^3$ ), zeigen die Messergebnisse, dass zum Zeitpunkt der Teilchenbildung von einer weitaus geringeren Aggregationszahl ausgegangen werden muss als bisher angenommen. Dennoch bestätigen die Ergebnisse den Mechanismus der aggregativen Nukleierung, da ein Partikel im Mittel mehrere Oligomermoleküle enthält.

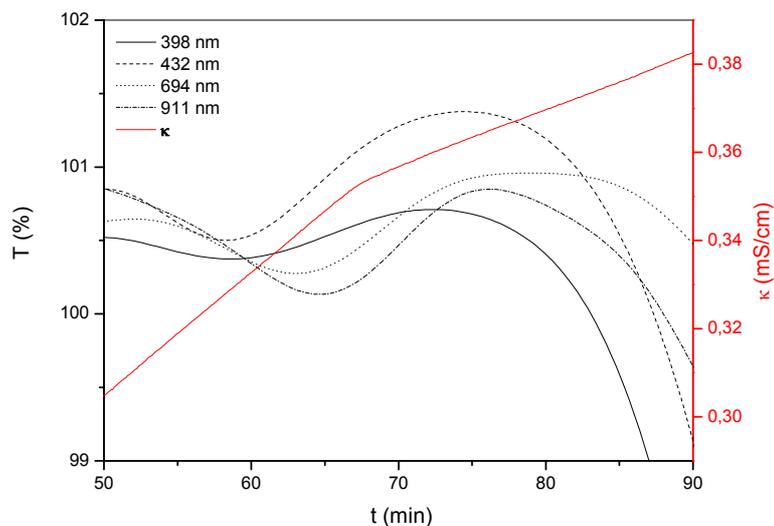
## 4.9 Untersuchungen zum JUMBO-Effekt

Beim JUMBO-Effekt handelt es sich um ein bereits in [8, 9] beschriebenes Phänomen in der Feinstruktur der Transmission bei emulgatorfreien Emulsionspolymerisationen verschiedener Monomere mit KPS. Ausgehend von einer gesättigten Lösung

des Monomers in Wasser ( $T = 100\%$ ), nimmt die Transmission nach der Initiierung im Zeitbereich der Teilchennukleierung kurzzeitig auf über  $100\%$  zu ( $100,8\%$ ; [8]). Als Erklärungsansatz diskutiert KÜHN in [8] Adsorptionseffekte und damit verbundene Änderungen des Brechungsindex bei der Teilchenbildung. PADTBERG schlägt in [9] eine positive Interferenz der Detektionswellenlänge mit bei der Nukleierung auftretenden Dichtewellen als Ursache des JUMBO-Effekts vor. Experimentelle Hinweise für diese beiden Theorien wurden bis jetzt nicht erbracht, was uns in dieser Arbeit dazu veranlasste, uns mit diesem Phänomen erneut zu beschäftigen.

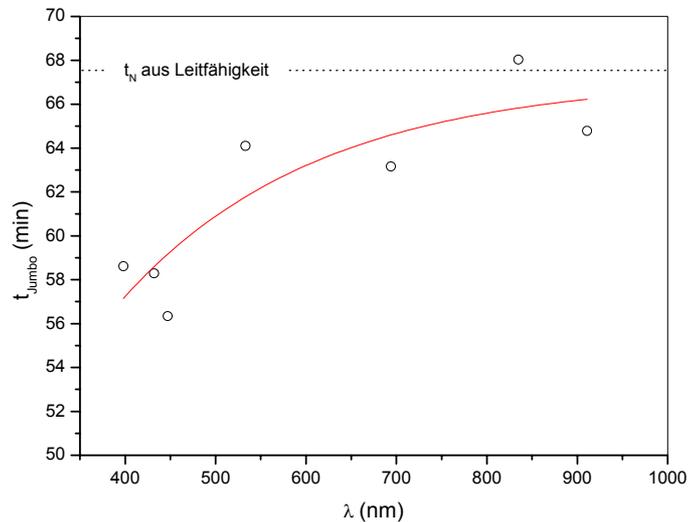
Wie in 4.1 und 4.2 gezeigt werden konnte, steigt die Transmission beim JUMBO-Effekt nur in Hinsicht auf eine gesättigte Styrollösung auf über  $100\%$  an. Nimmt man Wasser als Referenzwert ( $100\%$ ) und betrachtet den Transmissionsverlauf im Standardexperiment, so stellt man fest, dass bereits der Lösevorgang von Styrol eine Abnahme der Durchlässigkeit bis zu  $10\%$  zur Folge hat. Die Transmission nimmt zwar im Bereich der Nukleierung weiterhin um einige Prozentpunkte zu, sie bleibt jedoch in jedem Fall unter der Referenzdurchlässigkeit von Wasser (vgl. Abbildung 25). Die Transmission erreicht demnach keine Werte von über  $100\%$  mehr. Dieses Resultat führt zu einer gewissen Entmystifizierung des Effektes, dennoch bleibt die Frage nach der Ursache des relativen Durchlässigkeitsanstieges im Bereich der Teilchenbildung.

Der Erklärungsansatz in [9] geht von einer Interferenz der Detektionswellenlänge der Transmissionsmessung mit Dichtefluktuationen aus, die nach [74] in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes liegen können. Da die „Wellenlänge“ der Dichtefluktuationen zur Nukleierung hin abfällt ([75]), sollte eine Interferenz mit verschiedenen Lichtwellenlängen zu unterschiedlichen Zeiten zu beobachten sein. Der JUMBO-Effekt sollte demnach mit größeren Wellenlängen früher zu detektieren sein als mit kleineren. Das Einkoppeln eines UV-Vis-Spektrometers über Lichtleiter (vgl. 3.2.2) ermöglichte simultane Transmissionsmessungen bei verschiedenen Wellenlängen. In Abbildung 53 sind die Transmissionskurven verschiedener Wellenlängen bei einem einzelnen Standardversuch abgebildet.



**Abbildung 53** Verlauf der Transmission bei verschiedenen Wellenlängen, gemessen mit SPECORD 30 / Hellma-Sonde, (Auswahl, Daten FFT-geglättet)

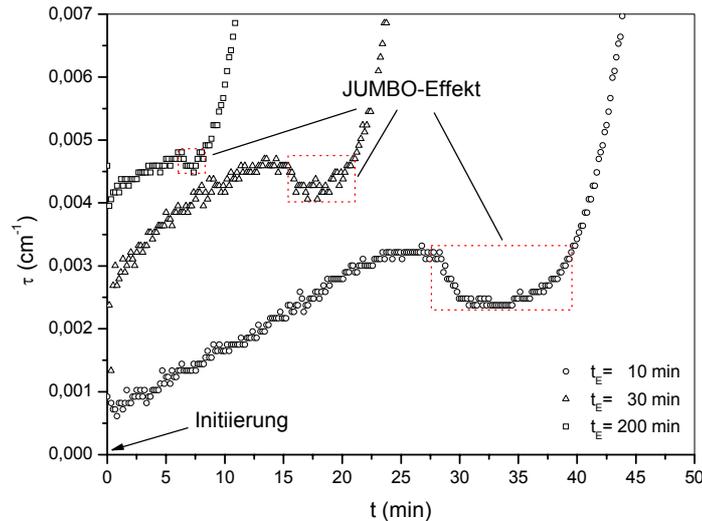
Die ausgewählten Transmissionskurven zeigen deutlich den kurzzeitigen Anstieg der Durchlässigkeit im Bereich der Teilchenbildung (Leitfähigkeitsknick). Mit zunehmender Wellenlänge verschiebt sich der Beginn des JUMBO-Effekts zu größeren Zeiten. Eine Darstellung der Ergebnisse aller Transmissionsdaten des entsprechenden Versuches ist in Abbildung 54 abgebildet.



**Abbildung 54** Wellenlängenabhängigkeit des JUMBO-Effektes (Beginn des Transmissionsanstiegs)

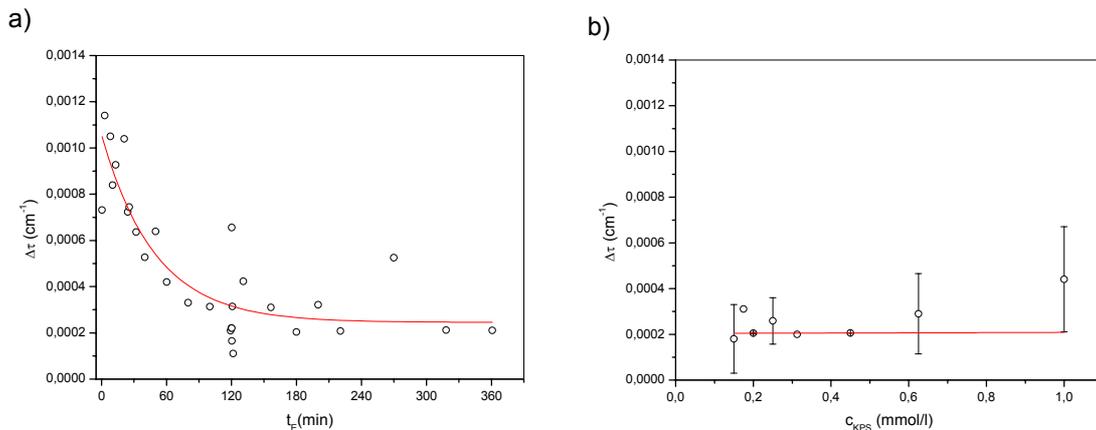
Wie die Trendkurve in Abbildung 54 zeigt, wird der JUMBO-Effekt mit steigender Wellenlänge später detektiert. Der Effekt beruht somit nicht auf Interferenz zwischen Dichtefluktuations- und Lichtwellenlänge.

Als Ursache der Trübungszunahme beim Lösen von Styrol in Wasser konnten größere Styrolaggregate, die Styrol-Nanodroplets, identifiziert werden. Auch die dem JUMBO-Effekt vorausgehende prä-nukleative Trübung scheint durch Aussalzen von gelöstem Styrol bedingt. Mit der Existenz dieser Styroltröpfchen ließe sich eine plausible Erklärung für den JUMBO-Effekt ableiten: Die Transmissionszunahme im Bereich der Teilchenbildung könnte auf das Schrumpfen von Styroltröpfchen infolge der Sorption von Monomer durch sich bildende Latex-Partikel zurückgeführt werden. Dies wird auch durch die Teilchengrößenentwicklung aus MALLS-Messungen bestätigt (vgl. Abbildung 48). Betrachtet man jedoch den JUMBO-Effekt in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit, dargestellt in Abbildung 55, so nimmt dieser mit steigender  $t_E$ , also steigender Styrolkonzentration und steigender Styrol-Aggregatgröße ab.



**Abbildung 55** JUMBO-Effekt in der Trübung bei verschiedenen Equilibrierungszeiten  $t_E$  (die Zeit  $t = 0$  entspricht der Initiatorzugabe)

Eine qualitative Darstellung der Intensität des JUMBO-Effektes in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit und Initiatorkonzentration zeigt Abbildung 56. Die Intensität des Effektes wird dabei durch  $\Delta\tau$ , die absolute Trübungsabnahme, ausgedrückt.



**Abbildung 56** Abhängigkeit der Höhe des JUMBO-Effektes in der Trübung von **a)** der Equilibrierungszeit (und somit der Styrolkonzentration  $c_{\text{Styrol}}$ ) sowie **b)** der Initiatorkonzentration

Es zeigt sich eine Abnahme der Intensität des JUMBO-Effektes mit steigender Equilibrierungszeit. Bei Variation der Initiatorkonzentration ist hingegen keine (deutliche) Abhängigkeit zu erkennen. Das Phänomen scheint somit seinen Ursprung im Styrolgehalt des nukleierenden Systems zu haben. Als Erklärung der experimentellen Befunde kann somit folgendes Modell herangezogen werden:

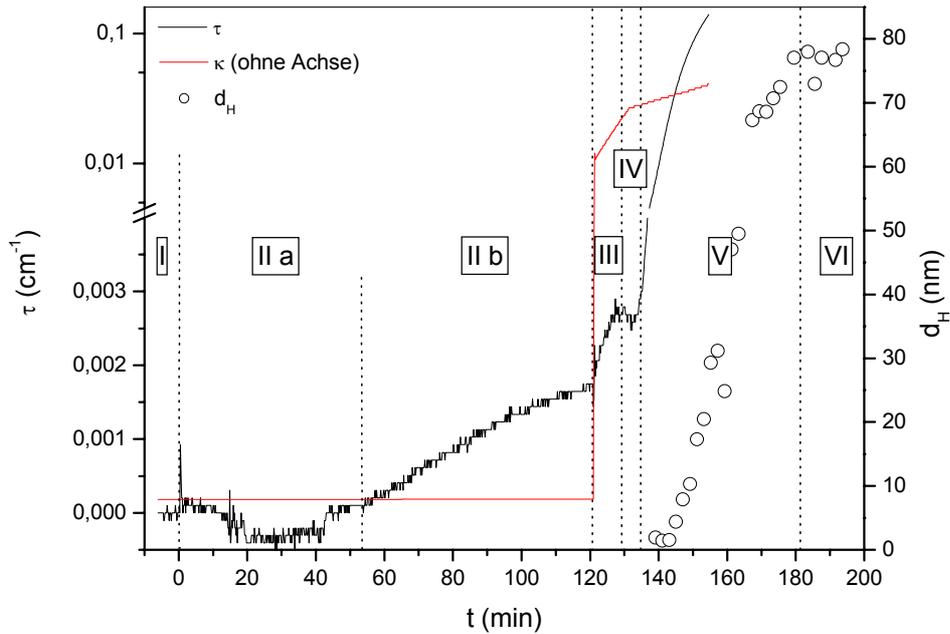
Da gesättigte wässrige Styrollösungen neben molekular gelöstem Styrol auch Styrol-Nanotröpfchen von bis zu mehreren hundert Nanometern Durchmesser enthalten, streuen diese Mischungen Licht. Durch verstärkte Streuung des Lichts nimmt die Trübung einer Styrollösung im Vergleich zu reinem Wasser zu. Nach der Initiierung der Polymerisation zum Zeitpunkt der Nukleierung wird eine große Anzahl von Pri-

märteilchen gebildet ( $N_0 = 1,76 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ , [73]). Diese führen zu einer verstärkten Sorption von Styrol, wodurch die Nanotröpfchen schrumpfen. Aus der Lichtstreuungstheorie folgt, dass die Streuintensität stark von der Teilchengröße abhängt ( $I_{\text{sca}} \sim r^6$ ) und weniger von der Teilchenzahl ( $I_{\text{sca}} \sim N$ ). Daher streuen bei gleichem Gesamtvolumen viele kleine Partikel schwächer als wenige große. Dies verdeutlicht eine einfache Beispielrechnung: 10 Partikel mit  $d = 500 \text{ nm}$  streuen  $10^8$ mal stärker als  $10^9$  Partikel mit  $d = 1,1 \text{ nm}$ . Ein schnelles Schrumpfen der Styrol-Nanotröpfchen durch Sorption in einer großen Anzahl neu gebildeter Primärpartikel führt zu einer geringeren Streuintensität. Dadurch nimmt die Trübung der Lösung kurzzeitig ab. Schnelles Partikelwachstum sowie Partikelneubildung führen zu einem erneuten Anstieg der Streuintensität, wodurch die Trübung wieder steigt. In der Bilanz der Trübung führt dies je nach Größe und Konzentration der Styrol-Nanodroplets zu einem kurzzeitigen, mehr oder weniger starken Abfall der Trübung kurz nach der Nukleierung.

Quantitative Aussagen zum JUMBO-Effekt sind aufgrund der geringen Konzentration sowie der stark fluktuierenden Größe der Styrol-Nanotröpfchen derzeit nicht möglich.

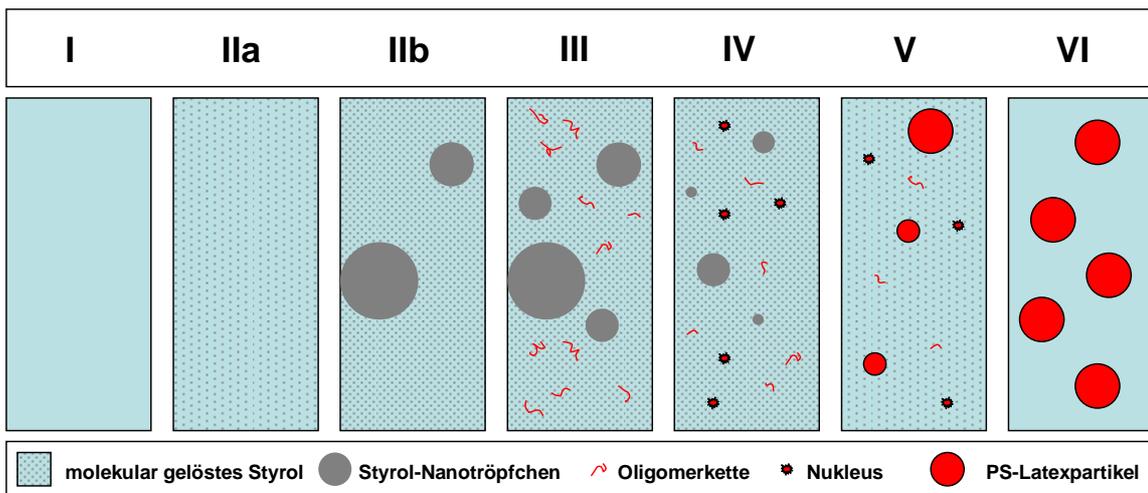
### 4.10 Das neue Polymerisationsschema

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich zu einem neuen Schema des Reaktionsablaufes im untersuchten System der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol mit KPS zusammenfassen. In Abbildung 57 sind Trübung, Leitfähigkeit und Teilchengröße (gemessen mit FOQELS) für ein Standardexperiment abgebildet.



**Abbildung 57** Phasen im typischen Verlauf eines Standardexperimentes bei 70 °C

Der Polymerisationsverlauf lässt sich dabei in 6 Bereiche unterteilen, deren Zusammensetzung in Abbildung 58 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 58** Schematische Darstellung der Zusammensetzung des Systems in den einzelnen Phasen eines Standardexperimentes

In Bereich **I** liegt thermisch equilibriertes, entgastes Wasser vor, dessen Transmission bzw. Trübung als Referenzwert für die nachfolgende Polymerisation genommen wird.

Durch das Überschichten der wässrigen Phase mit Styrol beginnt Bereich **II**. In diesem Abschnitt erfolgt das Lösen von Styrol in Wasser. Anfangs ändert sich die Trübung nur wenig (Bereich **IIa**), deshalb kann hier von einer weitestgehend molekularen Styrollösung ausgegangen werden. Etwa 50 min nach der Zugabe von Styrol steigt die Trübung infolge der Bildung von größeren Styrolaggregaten, den Nanotröpfchen, an (**IIb**). Das Stagnieren der Trübung zeigt eine weitestgehende Sättigung der wässrigen Phase mit Styrol an.

Zur gesättigten Styrollösung wird der Initiator in Form einer wässrigen KPS-Lösung hinzugegeben (erkennbar am abrupten Anstieg der Leitfähigkeit). Die Polymerisation von Styrol in der wässrigen Phase setzt ein. Der Anstieg der Leitfähigkeit spiegelt die thermische Zersetzung von Peroxodisulfat-Ionen wider. Die Trübung nimmt in Abschnitt **III** weiter zu. Der Ursprung dieser prä nukleativen Trübung scheint durch ein Aussalzen von gelöstem Monomer bedingt.

Hat die Konzentration an Styrololigomeren eine kritische Übersättigung erreicht, erfolgt in Bereich **IV** die Nukleierung. Diese geht mit einem kurzzeitigen Trübungsabfall, dem JUMBO-Effekt, einher. Dieses Phänomen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Monomersorption in den nukleierenden Partikeln und eine damit verbundene Größenabnahme der Nanodroplets zurückzuführen, aus der eine Abnahme der Streuintensität folgt. Die Ausbildung einer zweiten Phase in Form von Latexpartikeln wird durch einen charakteristischen Knick im Leitfähigkeitsanstieg angezeigt. Grund hierfür ist die entstandene Grenzfläche Latex/Wasser, die Ionen in der elektrochemischen Doppelschicht bindet und damit deren Mobilität und somit Leitfähigkeit verringert.

Abschnitt **V** ist durch einen raschen Anstieg der Trübung infolge des Partikelwachstums (und deren Neubildung) gekennzeichnet. Hier erfolgt auch die erste online-Detektion von Teilchen im Größenbereich von ca. 1,6 nm (d). Das schnelle Wachstum lässt auf Sorption von Monomer und Polymerisation innerhalb der Latexpartikel sowie auf Koagulationsprozesse schließen.

Ist Abschnitt **VI** erreicht, ist die Transmission unter 1 % gefallen. In diesem Abschnitt ändert sich die Partikelgröße nicht mehr. Ein stabiler Polystyrol-Latex ist entstanden.

## 5 Zusammenfassung

Durch die vorliegende Dissertation konnte das Verständnis zu Phänomenen der Teilchenbildung in der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol mit KPS erweitert werden. In diesem Rahmen wurde das online-Monitoring des Polymerisationsvorganges verbessert und um verschiedene Methoden erweitert:

- Zur simultanen Erfassung von UV-Vis-Spektren bzw. Trübungsdaten bei verschiedenen Wellenlängen konnte ein modernes Spektrometer (SPECORD 30) in Kombination mit einer Lichtleitersonde (Hellma-Tauchsonde) in die Reaktionsapparatur integriert werden.
- Es wurde ein verbesserter Algorithmus zur Datenbearbeitung für die Partikelgrößenbestimmung mittels faseroptischer dynamischer Lichtstreuung (FOQELS) entwickelt. Diese Methode des „reduzierten Durchmessers“ ermöglicht eine präzisere Abschätzung der wahren Teilchengrößen unter den speziellen Bedingungen im verwendeten Reaktor.
- Es wurden online-Partikelgrößenanalysen mittels statischer Vielwinkellichtstreuung (MALLS) bei Polymerisationen direkt in entsprechenden Lichtstreuküvetten durchgeführt. Dazu wurde eine Polymerisationsrezeptur mit Redoxinitiierung entwickelt, um die speziellen Erfordernisse der Messmethode zu erfüllen.

Diese zur Beschreibung des untersuchten Systems eingeführten Methoden sowie ein (zeitlich) vollständiges Monitoring des gesamten Polymerisationsverlaufes, beginnend mit der Zugabe von Monomer zu Wasser, führten zu neuen Erkenntnissen zur emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol.

- Es wurden große Monomeraggregate, die sog. Nanotröpfchen, in wässriger Lösung (emulgatorfrei) nachgewiesen. Diese Aggregate bilden sich spontan und treten verstärkt in entgastem Wasser auf. Eine Polymerisation kann dabei als Ursache für die Bildung von Nanotröpfchen ausgeschlossen werden.
- Die Existenz von Nanotröpfchen in Verbindung mit Trübungs- und gaschromatografischen Messungen lässt auf eine molekular gelöste „Wirkkonzentration“ von Styrol in Wasser schließen, die bedeutend geringer ist als die absolute Sättigungskonzentration, wie sie in der Literatur beschrieben wird.
- Es konnten Hinweise auf eine Reaktion höherer Ordnung im System Wasser/Styrol/KPS gefunden werden. Der induzierte Zerfall von KPS in Gegenwart von Styrol und Ethylbenzol lässt neben der homolytischen Spaltung auf eine weitere Reaktion des Initiators mit aromatischen Verbindungen schließen.
- Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine präzise Einstellung der Nukleierungsdauer über die Zeit der Equilibrierung von Wasser mit Styrol möglich ist. Diese Art der Kontrolle macht die Methode für weitere Anwendungen interessant (siehe Ausblick).
- Mit Hilfe von Trübungsmessungen bei verringerter Wellenlänge konnte ein neues Phänomen im Bereich der Teilchennukleierung beschrieben werden. Diese „prä-nukleative Trübung“ (PNT) äußert sich in einem Trübungsanstieg nach der

Initiierung der Polymerisation, auf die zum Zeitpunkt der Nukleierung der bereits früher beobachtete JUMBO-Effekt folgt.

- Der JUMBO-Effekt, dem in dieser Arbeit ein besonderes Interesse galt, konnte in gewisser Weise entmystifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Durchlässigkeit der Reaktionsmischung bereits beim Lösen von Styrol in Wasser durch Bildung von Styrolaggregaten zunimmt. Der darauf folgende kurzzeitige Transmissionsanstieg im Zusammenhang mit der Nukleierung erreicht dabei nicht mehr 100 % des Referenzwertes von reinem Wasser. Eine Interferenz der Transmissionswellenlänge mit der Wellenlänge von Dichtefluktuationen nach der Nukleierungstheorie der spinodalen Entmischung konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr sprechen alle experimentellen Daten für die Nanotröpfchen als Ursache des JUMBO-Effekts.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist selbst das relativ „einfache“ System der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (Wasser/Styrol/KPS) komplizierter als angenommen. Die Existenz von großen Styrolaggregaten in wässriger Lösung erfordert eine neue Betrachtungsweise des Reaktionssystems, in die auch der Lösungszustand des Monomers mit einbezogen werden muss.

## 6 Ausblick

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich einige interessante Fragestellungen und Probleme im Zusammenhang mit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation von Styrol.

Zwar ermöglichte die Einführung einer Lichtleitersonde die gleichzeitige Transmissionsmessung bei verschiedenen Wellenlängen des UV-Vis-Spektrums, das Signal/Rausch-Verhältnis war jedoch aufgrund der geringen Schichtdicke von 1 cm sehr gering. Der Einsatz einer Sonde mit einer größeren Schichtdicke (2 cm, 5 cm) wäre hier denkbar.

Ein interessanter Ansatz wäre auch die Weiterführung der Staining-Experimente mit dem Ziel, Styrolaggregate in wässriger Lösung auch mittels Elektronenmikroskopie eindeutig nachzuweisen. Dabei ist neben der Optimierung der Färbetechnik mit Osmiumtetroxid auch die Anwendung von anderen Staining-Reagenzien, wie Cäsiumhydroxid, Bleicitrat, Uranylacetat oder Rutheniumtetroxid, denkbar.

Zur Aufklärung des Phänomens der prä nukleativen Trübung wären weitere Untersuchungen wünschenswert. Dabei sollte auch der Einfluss von anderen organischen Verbindungen als Styrol untersucht werden.

In diesem Zusammenhang sollte auch ein besonderes Augenmerk auf die Kinetik des KPS-Zerfalls in Gegenwart von anderen Verbindungen gerichtet werden, da offenbar die induzierte Zersetzung von KPS ihren Ursprung in einem komplexeren Reaktionsmechanismus hat als die reine thermische Homolyse.

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit ergibt sich für die kontrollierte Einstellung der Nukleierungszeit mit der Variation der Equilibrierungsdauer von Wasser mit Styrol. In [34, 76] wird die Herstellung von Composit-Partikeln aus Polymeren und anorganischen Salzen in einem gemeinsamen Nukleierungsvorgang beschrieben. Diese Methode der „Joint Nucleation“ erfordert eine genaue Anpassung der Reaktionsbedingungen, damit die Nukleierung von Polymer und Salz simultan erfolgt. Eine Einstellung der Nukleierungsdauer von Polystyrol-Latex bietet somit eine gute Kontrollmöglichkeit für die genannte Methode.

# Anhang

## Verwendete Geräte

### ***Reinstwasseranlage***

Hersteller:	USF Elga
Gerätebezeichnung:	PURELAB PLUS
Endleitfähigkeit:	0,05 $\mu\text{S/cm}$

### ***Leitfähigkeit***

Hersteller:	Radiometer Copenhagen
Gerätebezeichnung:	Conductivity Meter CDM 92
Messbereich:	0,001 $\mu\text{S/cm}$ - 5,99 S/cm
Leitfähigkeitszelle:	Conductivity Cell C-100-8-T (Beta Sensor, Schweden)

### ***UV-Vis-Spektroskopie***

Hersteller:	Kontron Instruments
Gerätebezeichnung:	UVIKON 910
Messbereich:	190 - 900 nm
Küvetten:	QS (Hellma), l = 1 mm

### ***Trübungsmessung***

Hersteller:	Carl Zeiss Jena
Gerätebezeichnung:	SPEKOL 11
Messbereich:	340 - 620 nm (mit verwendetem Detektor)
Schichtdicke:	9,8 cm (speziell angefertigter Reaktor)

Hersteller:	Analytik Jena AG
Gerätebezeichnung:	SPECORD 30
Messbereich:	300 - 1100 nm
Lichtleitersonde:	Tauchsonde (Hellma), l = 1 cm

**Gaschromatografie**

Hersteller: Hewlett Packard  
 Gerätebezeichnung: HP6890 GC System  
 Säule: HP-5MS (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane),  
 30 m x 0,25 µm Filmdicke  
 Injektionsvolumen: 0,2 µl (manuell)

**Transmissions Elektronenmikroskopie**

Hersteller: Carl Zeiss Jena  
 Gerätebezeichnung: EM 912 Omega  
 Beschl.-Spannung: 120 kV

**Feststoffgehalt/Trocknung**

Hersteller: Mettler Toledo  
 Gerätebezeichnung: HR 73 Moisture Analyzer

**Gelpermeationschromatografie**

Hersteller: Thermo Separation Products  
 Gerätebezeichnung: Pumpe: P1000  
 Autosampler: AS1000  
 Detektoren: UV2000 (260 nm); Shodex RI-71  
 Säulen: PSS SDV 1000 Å (Vorsäule, 8 x 50 mm)  
 PSS SDV 100000 Å (8 x 300 mm)  
 Eluent: THF, 1 ml/min  
 Standards: Polystyrol; PSS (582 - 2057000 g/mol)

**Vielwinkellichtstreuung MALLS**

Hersteller: Wyatt  
 Gerätebezeichnung: DAWN EOS  
 Wellenlänge: 690 nm  
 Winkel: 18 Winkel von 22,5 - 147 °  
 Küvetten: QS (Hellma), 75 x 20 mm, 14 ml

***Dynamische Lichtstreuung***

Hersteller: Brookhaven Instruments Corporation, USA  
Gerätebezeichnung: FOQELS  
Prinzip: PCS mit faseroptischer Sonde  
Wellenlänge: 785 nm  
Streuwinkel: 135,93 °

Hersteller: ALV  
Gerätebezeichnung: Goniometer: SP-86 #057  
Korrelator: APD-Secure  
Wellenlänge: 633 nm

## Abkürzungen

cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration (critical micellisation concentration)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie	Theorie nach DERJAGUIN, LONDON, VERWEY u. OVERBEEK
EEP	emulgatorfreie Emulsionspolymerisation
FOQELS	Fibre Optical Quasi Elastic Light Scattering
GC	Gaschromatografie
GPC	Gelpermeationschromatografie
HUFT-Theorie	Modell nach HANSEN, UGELSTAD, FITCH und TSAI
I	Initiator
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LM	Lösungsmittel
M	Monomer
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering
MMA	Methylmethacrylat
P	Polymer
PCS	Photon Correlation Spectroscopy
PNT	prä nukleative Trübung
PS	Polystyrol
R	Radikal
RT	Raumtemperatur
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Raster-Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
Sty	Styrol
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
UV	Strahlung im ultravioletten Bereich ( $\lambda = 400 - 180 \text{ nm}$ )
UV-Vis	Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Bereich ( $\lambda = 800 - 180 \text{ nm}$ )
upm	Umdrehungen pro Minute
VAc	Vinylacetat

## Symbole

### Lateinische Symbole

A	Partikeloberfläche
$a_m$	Größenparameter
$C_{sca}$	Streuquerschnitt
c	molare Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser allgemein
$d_{app}$	apparenter Durchmesser
$d_H$	hydrodynamischer Durchmesser
$\Delta G_f$	freie Bildungsenergie eines Keims (formation energy)
$\Delta G_m$	freie Mischungsenergie
$\Delta G_s$	freie Grenzflächenenergie (surface energy)
$I_S$	Streuintensität
$i_s$	Streuintensität eines Einzelteilchens
$j_{cr}$	kritische Kettenlänge
k	Boltzmannkonstante ( $1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls (decomposition)
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs (termination)
$k_{tr}$	Geschwindigkeitskonstante der Übertragung (transfer)
$k_B$	Boltzmannkonstante
M	Molmasse
$M_n$	Zahlenmittel
$M_w$	Massenmittel
m	Quotient des Brechungsindex von 2 Phasen ( $m = n_2/n_1$ )
N	Teilchenzahl
$N_A$	Avogadrokonstante ( $6,02214 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )
n	Brechungsindex
$n_{kin}$	kinetische Kettenlänge
p	Druck
q	Betrag des Streuvektors

$r$	Radius
$r$	Abstand (Lichtstreuung)
$r_G$	Trägheitsradius (radius of gyration)
$T$	absolute Temperatur (Kelvintemperatur)
$T$	Transmission (Durchlässigkeit)
$T_\gamma$	Transmission der Grenzfläche
$t$	Zeit
$t_E$	Equilibrierungszeit - Zeitdauer von Styrolzugabe bis Initiierung
$t_{\text{FOQELS}}$	Zeitdauer vom Leitfähigkeitsknick bis zur ersten Teilchendetektion mit FOQELS
$t_N$	Nukleierungszeit - Zeitdauer von Initiierung bis Leitfähigkeitsknick
$V_p$	Partikelvolumen
$v_d$	Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorzerfalls (decomposition)
$v_p$	Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation
$v_t$	Reaktionsgeschwindigkeit des Abbruchs (termination)
$v_{tr}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Übertragung (transfer)
$v_x$	Volumenanteil der Komponente x
$w$	Strahlquerschnitt
$\bar{x}$	Mittelwert

**Griechische Symbole**

$\Gamma$	Korrelationsrate
$\vartheta$	Celsius-Temperatur
$\Lambda_T$	Makroturbulenz
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\gamma$	Grenzflächenspannung
$\kappa$	elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_T$	Mikroturbulenz oder Kolomogoroff-Länge
$\theta$	Streuwinkel
$\rho_p$	Partikeldichte
$\sigma$	Polydispersität
$\sigma_x$	Standardabweichung
$\tau$	Korrelationszeit (dynamische Lichtstreuung)
$\tau$	Trübung (Turbidimetrie)

# Literaturverzeichnis

- 1 Luther, M. and C. Hück, in *Pat.:1.864.078*. 1932, I.G. Farben Industrie A.G.: U.S.
- 2 Hearn, J., M.C. Wilkinson, and A.R. Goodall, *Polymer Lattices as Model Colloids*. Advances in Colloid and Interface Science, 1981. **14**(2-3): S. 173-236.
- 3 Huang, Z.B., J.N. Gao, J. Wang, F.Q. Tang, and C.W. Yuan, *Preparation of the modified polystyrene microspheres and the assemble of the colloid crystals with high crystalline quality*. 2004. **20**(6): S. 651-655.
- 4 Kim, S.H., W.K. Son, Y.J. Kim, E.G. Kang, D.W. Kim, C.W. Park, W.G. Kim, and H.J. Kim, *Synthesis of polystyrene/poly(butyl acrylate) core-shell latex and its surface morphology*. 2003. **88**(3): S. 595-601.
- 5 Men'shikova, A.Y., T.G. Evseeva, M.V. Peretolchin, N.A. Chekina, and S.S. Ivanchev, *Emulsifier-free polymerization of methyl methacrylate with a carboxyl-containing initiator*. 2001. **43**(4): S. 366-373.
- 6 Xu, J.J., P. Li, and C. Wu, *Formation of highly monodispersed emulsifier-free cationic poly(methylstyrene) latex particles*. 1999. **37**(13): S. 2069-2074.
- 7 Zeng, F., Z.W. Sun, S.Z. Wu, X.X. Liu, Z.Y. Wang, and Z. Tong, *Preparation of highly charged, monodisperse nanospheres*. 2002. **203**(4): S. 673-677.
- 8 Kühn, I., *Untersuchungen zum Mechanismus der Teilchenbildung während der Emulsionspolymerisation*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 1996, Universität Potsdam: Teltow.
- 9 Padtberg, K., *On-line Verfolgung von Nukleierungsprozessen*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2001, Universität Potsdam: Potsdam.
- 10 Elias, H.-G., *Makromoleküle*. 5 ed. Vol. 1 Grundlagen. 1990, Basel - Heidelberg - New York: Hüthig & Wepf Verlag.
- 11 Matsumoto, T. and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, 1965. **22**(244): S. 481-&.
- 12 Ghosh, P., S.C. Chadha, A.R. Mukherjee, and S.R. Palit, *Endgroup Studies in Persulfate-Initiated Vinyl Polymer by Dye Techniques. Part II. Initiation by Redox Persulfate Systems*. J Polym Sci Part A - General Pap, 1964. **2**(10): S. 4441-4451.
- 13 Snuparek, J., J. Skoupil, S. Podzimek, and A. Kastanek, *Non-Seeded Semicontinuous Emulsion Polymerization*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1990. **31**: S. 89-105.
- 14 Chern, C.S. and C.H. Lin, *Semibatch surfactant-free emulsion polymerization of butyl acrylate*. Polymer Journal, 1995. **27**(11): S. 1094-1103.
- 15 Sahoo, P.K. and R. Mohapatra, *Synthesis and kinetic studies of PMMA nanoparticles by non-conventionally initiated emulsion polymerization*. European Polymer Journal, 2003. **39**(9): S. 1839-1846.
- 16 Goodall, A.R., J. Hearn, and M.C. Wilkinson, *Preparation and Characterization of Monodisperse Polystyrene Lattices Using Potassium Peroxydiphosphate Free-Radical Initiator*. British Polymer Journal, 1978. **10**(2): S. 141-150.

- 17 Tauer, K., H. Muller, L. Rosengarten, and K. Riedelsberger, *The use of polymers in heterophase polymerizations*. 1999. **153**(1-3): S. 75-88.
- 18 Hansen, F.K., *Is There Life Beyond Micelles - Mechanisms of Latex Particle Nucleation*. Acs Symposium Series, 1992. **492**: S. 12-27.
- 19 Harkins, W.D., *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization*. Journal of the American Chemical Society, 1947. **69**(6): S. 1428-&.
- 20 Smith, W.V. and R.H. Ewart, *Kinetics of Emulsion Polymerization*. Journal of Chemical Physics, 1948. **16**(6): S. 592-599.
- 21 Priest, W.J., *Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate*. Journal of Physical Chemistry, 1952. **56**(9): S. 1077-1082.
- 22 Fitch, R.M., *Polymer Colloids - A Comprehensive Introduction*, ed. R.H. Ottewill and R.L. Rowell. 1997, San Diego: Academic Press.
- 23 Gilbert, R.G., *Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*. 1995, London: Academic Press.
- 24 Kühn, I. and K. Tauer, *Nucleation in Emulsion Polymerization - a New Experimental-Study. 1. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene*. Macromolecules, 1995. **28**(24): S. 8122-8128.
- 25 Barrett, K.E.J., *Dispersion Polymerization in Organic Media*. 1975, New York: J. Wiley.
- 26 Tauer, K. and I. Kühn, *Modeling Particle Formation in Emulsion Polymerization - an Approach by Means of the Classical Nucleation Theory*. Macromolecules, 1995. **28**(7): S. 2236-2239.
- 27 Kerker, M., *The Scattering of Light and other electromagnetic radiation*. Physical Chemistry, ed. E.M. Loebl. Vol. 16. 1969, New York: Academic Press.
- 28 Lange, H., *Bestimmung von Teilchengrößen aus Trübung und Brechungssinkrement*. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1968. **223**(1): S. 24-&.
- 29 Rother, G., *Model Interpretation in Static Light Scattering*. Macromol. Symp., 2000. **162**: S. 45-61.
- 30 Dautzenberg, H. and G. Rother, *Response of polyelectrolyte complexes to subsequent addition of sodium chloride: Time-dependent static light scattering studies*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004. **205**(1): S. 114-121.
- 31 Dautzenberg, H. and G. Rother, *Supermolecular Structures in Polymer-Solutions Interpretation of Static Light-Scattering Data*. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1992. **61**: S. 94-113.
- 32 Dautzenberg, H. and G. Rother, *Interpretation of Light-Scattering from Supermolecular Structures in Liquid-Systems by Master Curves*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1988. **26**(2): S. 353-366.
- 33 Finsy, R., *Particle Sizing by Quasi-Elastic Light-Scattering*. Advances in Colloid and Interface Science, 1994. **52**: S. 79-143.
- 34 Nozari, S., *Joint nucleation of organic/inorganic nanoparticles*, in *Mathematisch- Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2002, Universität Potsdam: Potsdam.
- 35 Tauer, K., C. Schellenberg, and A. Zimmermann, *Nucleation in heterophase polymerizations*. Macromolecular Symposia, 2000. **150**: S. 1-12.

- 36 Heller, W. and W.J. Pangonis, *Theoretical Investigations on the Light Scattering of Colloidal Spheres.1. Specific Turbidity*. Journal of Chemical Physics, 1957. **26**(3): S. 498-506.
- 37 Heller, W., *Theoretical Investigations on the Light Scattering of Colloidal Spheres.2. Accurate Interpolations of Theoretical Turbidity-Data*. Journal of Chemical Physics, 1957. **26**(4): S. 920-922.
- 38 Heller, W., *Theoretical Investigations on the Light Scattering of Colloidal Spheres.3. Analytical Expressions for Turbidity Approximating the Performance of the Mie Equations Prior to the 1st Maximum*. Journal of Chemical Physics, 1957. **26**(5): S. 1258-1264.
- 39 Tauer, K., K. Padtberg, and C. Dessy, *On-Line Monitoring of Emulsion Polymerization*. ACS Symposium Series, Polym. Colloids, 2001: S. 93-112.
- 40 McAskill, N.A. and D.F. Sangster, *Pulse-Radiolysis Study Of The Reaction Of The Sulfate Radical Ion In Aqueous-Solutions Of Styrene*. 1979. **32**(12): S. 2611-2615.
- 41 Chowdhury, D.P., C.M. Sorensen, T.W. Taylor, J.F. Merklin, and T.W. Lester, *Application of Photon-Correlation Spectroscopy to Flowing Brownian-Motion Systems*. Applied Optics, 1984. **23**(22): S. 4149-4154.
- 42 Goldberg, W.I., *Dynamic light scattering*. American Journal of Physics, 1999. **67**(12): S. 1152-1160.
- 43 Kroner, G., H. Fuchs, R. Tatschl, and O. Glatter, *Determination of soot particle size in a premixed flame: a static and dynamic light scattering study*. Particle & Particle Systems Characterization, 2003. **20**(2): S. 111-123.
- 44 Lee, S.J. and H.K. Pak, *Application of photon correlation spectroscopy to the study of uniform shear-flow*. Journal of the Korean Physical Society, 1999. **35**(3): S. 212-216.
- 45 Taylor, T.W. and C.M. Sorensen, *Gaussian-Beam Effects on the Photon-Correlation Spectrum from a Flowing Brownian-Motion System*. Applied Optics, 1986. **25**(14): S. 2421-2426.
- 46 Weber, R. and G. Schweiger, *Photon correlation spectroscopy on flowing polydisperse fluid-particle systems: theory*. Applied Optics, 1998. **37**(18): S. 4039-4050.
- 47 Todtenhaupt, P., E. Todtenhaupt, and W. Müller, *EKATO-Handbuch der Rührtechnik*. 1990, Schopfheim: EKATO Rühr- und Mischtechnik GmbH.
- 48 Born, M., *Optik - Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*. 3 ed. 1981, Berlin; Heidelberg; New York: Springer.
- 49 Blout, E.R. and H. Mark, *Monomers*. 1951, New York: Interscience Publishers, INC.
- 50 Kozempel, S., K. Tauer, and G. Rother, *Aqueous heterophase polymerization of styrene - a study by means of multi-angle laser light scattering*. Polymer, 2005. **46**(4): S. 1169-1179.
- 51 Azad, A.R.M., R.M. Fitch, and J. Ugelstad, *True Emulsion Polymerization of Acrylate Esters Using Mixed Emulsifiers*. Advances in Chemistry Series, 1975(9): S. 135-144.
- 52 Azad, A.R.M., J. Ugelstad, R.M. Fitch, and F.K. Hansen, *Emulsification and Emulsion Polymerization of Styrene Using Mixtures of Cationic Surfactant and Long-Chain Fatty Alcohols or Alkanes as Emulsifiers*. Acs Symposium Series, 1976(24): S. 1-23.

- 53 Kato, K., *Osmium Tetroxide Fixation of Rubber Latices*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters, 1966. **4**(1Pb): S. 35-&.
- 54 Attard, P., M.P. Moody, and J.W.G. Tyrrell, *Nanobubbles: the big picture*. Physica A, 2002. **314**: S. 696-705.
- 55 Meagher, L. and V.S.J. Craig, *Effect of Dissolved Gas and Salt on the Hydrophobic Force between Polypropylene Surfaces*. Langmuir, 1994. **10**: S. 2736-2742.
- 56 Tyrrell, J.W.G. and P. Attard, *Atomic Force Microscope Images of Nanobubbles on a Hydrophobic Surface and Corresponding Force-Separation Data*. Langmuir, 2002. **18**: S. 160-167.
- 57 Tyrrell, J.W.G. and P. Attard, *Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions*. Physical Review Letters, 2001. **87**(17): S. 176104.
- 58 Wood, J. and R. Sharma, *How Long Is the Long Range Hydrophobic Attraction*. Langmuir, 1995. **11**: S. 4797-4802.
- 59 Yang, J., J. Duan, D. Fornasiero, and J. Ralston, *Very Small Bubble Formation at the Solid-Water Interface*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: S. 6139-6147.
- 60 Tauer, K., *unveröffentlichte Ergebnisse*, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung.
- 61 Großmann, G.H. and K.H. Ebert, *Formation of Clusters in 1-Propanol/Water-Mixtures*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981. **85**: S. 1026-1029.
- 62 Mukerjee, P. and J.R. Cardinal, *Benzene Derivatives and Naphtalene Solubilized in Micelles. Polarity of Microenvironment, Location and Distribution in Micelles, and Correlation with Surface Activity in Hydrocarbon-Water Systems*. J. Phys. Chem., 1978. **82**(14): S. 1620-1627.
- 63 Cardinal, J.R. and P. Mukerjee, *Solvent Effects on the Ultraviolet Spectra of Benzene Derivatives and Naphtalene. Identification of Polarity Sensitive Spectral Characteristics*. J. Phys. Chem., 1978. **82**(14): S. 1614-1620.
- 64 Karaman, M.E., B.W. Ninham, and R.M. Pashley, *Effects of Dissolved Gas on Emulsions, Emulsion Polymerization, and Surfactant Aggregation*. J. Phys. Chem., 1996. **100**: S. 15503-15507.
- 65 Shen, S., E.D. Sudol, and M.S. Elaissar, *Dispersion Polymerization Of Methyl-Methacrylate - Mechanism Of Particle Formation*. 1994. **32**(6): S. 1087-1100.
- 66 Kurihara, K., S. Kato, and T. Kunitake, *Very Strong Long-Range Attractive Forces Between Stable Hydrophobic Monolayers Of A Polymerized Ammonium Surfactant*. 1990(9): S. 1555-1558.
- 67 Deckwer, R., *Oligomere in der Emulsionspolymerisation von Styrol - Eigenschaften und Charakterisierung*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 1999, Universität Potsdam: Teltow.
- 68 House, D.A., *Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxodisulfate*. Chem. Reviews, 1962. **62**: S. 186-203.
- 69 Behrman, E.J. and J.O. Edwards, *The Thermal Decomposition of Peroxodisulfate Ions*. Reviews in Inorganic Chemistry, 1980. **2**(3): S. 179-206.
- 70 Kolthoff, I.M. and I.K. Miller, *The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium*. J.A.C.S., 1951. **73**: S. 3055-3059.

- 71 Yamamoto, T., Y. Kanda, and K. Higashitani, *Molecular-scale observation of formation of nuclei in soap-free polymerization of styrene*. Langmuir, 2004. **20**(11): S. 4400-4405.
- 72 Goodall, A.R., M.C. Wilkinson, and J. Hearn, *Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-Free Systems*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1977. **15**(9): S. 2193-2218.
- 73 Tauer, K., R. Deckwer, I. Kuhn, and C. Schellenberg, *A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene*. Colloid and Polymer Science, 1999. **277**(7): S. 607-626.
- 74 Gunton, J.D., *Homogeneous nucleation*. Journal of Statistical Physics, 1999. **95**(5-6): S. 903-923.
- 75 Duan, R.G., K.M. Liang, and S.R. Gu, *A new kinetic description for phase separation of materials*. Physics Letters A, 2000. **266**(4-6): S. 370-376.
- 76 Tauer, K., *Latex Particles*. Colloids and Colloid Assemblies, ed. F. Caruso. 2004, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

# Danksagung

...bis hier hin war es ein langer Weg. Aber ich bin den Weg nicht alleine gegangen. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Prof. Dr. MARKUS ANTONIETTI danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung anfertigen zu können. Dr. sc. KLAUS TAUER gilt besonderer Dank, weil er als Betreuer dieser Arbeit mit einem festen Glauben an „JUMBO“ einen wesentlichen Beitrag zu deren Gelingen leistete. Auch möchte ich mich für die stets offene Tür sowie die vielen interessanten Diskussionen bedanken. Bei Frau Dr. GUDRUN ROTHER bedanke ich mich für unzählige Messungen und die unerschöpfliche Geduld. Ich danke Dr. REINHARD SIGEL und Dr. ANDREAS ERBE für die Durchführung der PCS-Experimente sowie die vielen Lektionen in Sachen dynamische Lichtstreuung. Bei SAMIRA NOZARI möchte ich mich für die angenehme Büroatmosphäre, die hilfreichen Diskussionen, die Persisch-Lektionen und nicht zuletzt für die Freundschaft bedanken. Ich danke auch IMROZ ALI für die Überlassung verschiedener Messproben und elektronenmikroskopischer Aufnahmen sowie die interessanten Einblicke in die bengalische Kultur. Ein besonderes Dankeschön gilt SUHAIL KHAN und MICHAEL KNOBEL für die vielen durchgeführten Experimente zur Unterstützung meiner Arbeit. Ich bedanke mich weiterhin bei MARLIES GRÄWERT für die GPC-Messungen und bei RONA PITSCHKE für die TEM-Aufnahmen. Auch bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt GÜNTER HASELOFF und WOLFGANG KATZ sowie der Elektronikwerkstatt WOLFGANG STEIN und HENRYK PITAS für die schnelle Bearbeitung der vielen Sonderwünsche. Bei URSULA LUBAHN und SILVIA PIROK bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfe bei diversen Problemen des Institutsalltags. Dr. CHRISTIAN HOLTZE danke ich für die vielen anregenden Diskussionen zum Thema JUMBO-Effekt. Weiterhin gilt mein Dank ANTJE VÖLKEL für die Unterstützung im „Chez Briel“, für das Babysitting und natürlich für die Freundschaft. Dr. MATTIJS TEN CARTE gilt ein besonderes Dankeschön für den „Rettungseinsatz“ bei meiner Tochter ALVA sowie für die regelmäßige Versorgung mit Kaffee. Sehr interessant waren die unzähligen Lektionen von Dr. MILES PAGE in englischer Sprache. MATTHIAS MEYER danke ich für die rechtzeitige Übernahme des Wirtsgeschäftes und BODO RYSCHKA für die schnelle Reparatur jeglicher Dinge, die da kaputt gehen können (und kaputt gingen). Weiterhin möchte ich mich bei unserer „Kaffeerunde“, hier besonders bei CARLO SARNTHEIN, für die vielen entspannten Mittagspausen und die Süßigkeiten aus aller Welt bedanken. Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen „stillen“ Helfern, die hier keine Nennung fanden und doch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei der Max-Planck-Gesellschaft bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung. Und meiner Familie ALVA und ANTJE danke ich für die Geduld und die Rückendeckung. Und schließlich bedanke ich mich bei ELLA MERTENS für die Korrekturen. DANKE!