

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

**Neue Einflüsse und Anwendungen
von Mikrowellenstrahlung
auf Miniemulsionen und ihre Kompositpolymere**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Kolloidchemie

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Christian H. W. Holtze
geboren am 10. Juli 1975 in Berlin

Golm bei Potsdam, im Dezember 2004

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2002 bis Dezember 2004
am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm bei Potsdam

Gutachter:

Prof. Dr. Markus Antonietti

Prof. Dr. Katharina Landfester

Dr. habil. Klaus Tauer

Prof. Dr. Silvia Gross

Entdecken heißt, nach drei Wochen Wunderns
endlich zu glauben, was man sieht.

Zitat meines Vaters über meine Forschung

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeiner Teil	1
1.2	Spezieller Teil.....	2
1.3	Fachliche Einleitung:	3
2	THEORIE UND GRUNDLAGEN	5
2.1	Heterophasen	5
2.1.1	Heterophasensysteme	5
2.1.2	Emulsionen	5
2.1.3	Emulgierungsverfahren.....	8
2.1.4	Kompositmaterialien	9
2.1.5	Gele	10
2.2	Polymere	11
2.2.1	Polymerisationen:	11
2.2.2	Heterophasenpolymerisation	13
2.2.3	Miniemulsionspolymerisation ^[49, 50]	15
2.2.4	Kompositpolymere	15
2.3	Elektromagnetismus	16
2.3.1	Dielektrisches Heizen	16
2.3.2	Mikrowellenunterstützte Reaktionen in der org. Chemie ^[63, 66]	18
2.3.3	Plasmonen ^[77, 78]	20
2.4	Reaktions- und Verfahrenstechnik	20
3	RELEVANTE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN:	22
3.1	Mikroskopie und Elektronenmikroskopie	22
3.2	Gelpermeations-Chromatographie	24
3.3	Dielektrische Spektroskopie	25
3.3.1	Die Time-Domain-Spektroskopie.....	26
3.3.2	Die Frequency-Domain-Spektroskopie	26
3.3.3	Das Meßergebnis	27

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	29
4.1	Surviving Radical Polymerization:	29
4.1.1	Eine Einführung aus Sicht der Industrie	29
4.1.2	Ungewöhnliche Molekulargewichte und schneller Umsatz in der mikrowelleninduzierten Miniemulsionspolymerisation.....	32
4.1.3	Das Modell der Polymerisation mit überlebenden Radikalen (Surviving Radical Polymerization).....	52
4.1.4	Optimierung des Systems anhand der Modellvorstellung	58
4.1.5	Zusammenfassung und Ausblick	84
4.2	Heizung inverser Miniemulsionen im Mikrowellenfeld – die Größenabhängigkeit einer Maxwell-Wagner-Relaxation.....	91
4.2.1	Motivation	91
4.2.2	Beobachtungen bei Mikrowellenexperimenten	91
4.2.3	Theoretische Beschreibung der Beobachtungen.....	106
4.2.4	Ausblick: Mikrowellenplasmonen in Metalloxid-Suspensionen	114
4.2.5	Zusammenfassung, Anwendungspotential des untersuchten Relaxationsprozesses	115
4.3	Die Entwicklung eines Membranemulgiervorgangs.....	117
4.3.1	Motivation	117
4.3.2	Aufbau der Apparatur.....	117
4.3.3	Experimentelle Ergebnisse	126
4.3.4	Zusammenfassung	130
4.3.5	Ausblick.....	130
4.4	Die Herstellung neuartiger Kompositpolymere durch Gelierung der kontinuierlichen Phase	132
4.4.1	Kompositpolymere durch Polymerisation kontinuierlicher Phasen.....	132
4.5	Ein neues Modell zur Beschreibung der Bifurkation in Miniemulsionen	149
4.5.1	Ein neues Bild von hexadecanstabilierten Styrolminiemulsionen	149
4.5.2	Änderung des Ultrahydrophobs – Miniemulsionen in verbesserter Qualität.....	151
4.5.3	Das Modell der Bifurkation durch Ostwaldreifung	152
4.5.4	Abschließende Bemerkungen	164
4.6	Polymerisation von miniemulgierten TiO₂-Suspensionen.....	166
4.6.1	Einleitung	166
4.6.2	Die Herstellung miniemulgierter Nanopartikelsuspensionen	166
4.6.3	Die Herstellung eines Kompositlatex durch Miniemulsions-Polymerisation	169
4.6.4	Zusammenfassung und Ausblick	185
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	186

Inhaltsverzeichnis

6	EXPERIMENTELLER TEIL	190
6.1	Die Herstellung von Styrol-Miniemulsionen für die Untersuchung der überlebenden Radikale	190
6.2	Die Herstellung von oTp-stabilisierten Miniemulsionen	190
6.3	Der Betrieb des kontinuierlichen Mikrowellen-Rohrreaktors	190
6.4	Die Herstellung inverser Miniemulsionen für die Untersuchung des Aufheizverhaltens im Mikrowellenfeld	191
6.5	Der Betrieb der Membranemulgierungs-Zelle	192
6.6	Die Herstellung von Kompositpolymeren mit Wassereinschlüssen	192
6.7	Die Herstellung von Kompositlatizes	194
7	ANHANG	195
7.1	Methoden	195
7.1.1	Umsatzbestimmung	195
7.1.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	195
7.1.3	Lichtmikroskopie	195
7.1.4	Rasterelektronenmikroskopie	195
7.1.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	196
7.1.6	Statische Lichtstreuung (SLS)	196
7.1.7	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	196
7.1.8	Dielektrische Spektroskopie (Leipzig)	196
7.1.9	Dielektrische Spektroskopie (Adlershof)	197
7.1.10	NMR-Spektroskopie	197
7.2	Abkürzungsverzeichnis	198
7.3	Physikalische Größen und Konstanten	200
7.4	Liste der verwendeten Chemikalien	203
7.5	Materialien und Geräte	206
7.6	Danksagungen	207
8	LITERATUR	209

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Teil

„Nanotechnologie erobert Märkte“, „Nanotechnologie – Innovationen für die Welt von morgen“ – unter diesen Titeln unterstreicht das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in zwei jeweils 52-seitigen Broschüren die Bedeutung dieses neuen Forschungsgebiets^[1]. Ähnliche Titel in der Presse – von Illustrierten über Tageszeitungen^[2] bis hin zu Fachblättern^[3] – deuten auf ein großes Interesse in der Öffentlichkeit an der Nanotechnologie hin. Doch was bedeutet dieses Wort, wo ist der entsprechende Wissenschaftszweig angesiedelt und was macht ihn für Wissenschaft und Wirtschaft so interessant?

Das Wort Nanotechnologie steht für eine Ingenieurwissenschaft, deren Ziel die Herstellung von Produkten im Größenbereich von 1 bis 1000 Nanometern (milliardstel Metern) ist, in dem auch die Wellenlängen sichtbaren Lichts und die Abmessungen kleinerer biologischer Zellen liegen. Es handelt sich hierbei um eine neue Technologie, in der herkömmliche Produktionsmethoden wie Gießen, Stanzen, Schneiden, Fräsen oder Drehen nicht mehr praktikabel oder sogar unmöglich sind, da auf diesen Längenskalen die Größe der einzelnen Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Wäre dieser Größenbereich nun aber durch die Synthese einzelner Moleküle zugänglich, so müsste die Nanotechnologie ein Zweig der klassischen chemischen Technologien sein. Doch auch die Synthese sehr großer Einzelmoleküle reicht nicht aus, um funktionsfähige Objekte der gewünschten Größe herzustellen – sogar sehr große Moleküle sind nur wenige Nanometer klein. Darüber hinaus werden Synthesen solcher Makromoleküle schnell außerordentlich komplex und die Produkte können nicht vielseitig, sondern nur für sehr spezielle Aufgaben eingesetzt werden, so daß sie für ökonomisch bedeutsame Anwendungen kaum infrage kommen.

Die Nanotechnologie befasst sich demnach mit der Herstellung von Objekten einer Größe, die gleichsam in einer Lücke zwischen den klassisch synthetisch chemisch und klassisch mechanisch erzeugbaren Größen angesiedelt ist. Dennoch sind nach wie vor Aspekte der Ingenieurwissenschaft und der Chemie von zentraler Bedeutung für die Nanotechnologie. Doch mit welchen Methoden werden Nanoprodukte nun hergestellt? Auf der einen Seite sind viele makroskopisch verwendete Technologien vom Buchdruck bis hin zu Abgussverfahren modifiziert worden und ihre Analoga finden in der Nanotechnologie Anwendung. Auf der anderen Seite können zahllose nanostrukturierte Produkte durch die Kenntnis der Chemie und unter Verzicht auf mechanische Strukturierung durch Selbstorganisation gezielt synthetisiert werden. In beiden Fällen ist dabei die Wahl geeigneter Moleküle entscheidend, um stabile Produkte so kleiner Abmessungen zu erzeugen. Entwicklungen im betreffenden Größenbereich können somit unterteilt werden in ingenieurwissenschaftliche Top-Down-Herangehensweisen (*Nanotechnologie*, z. B. Photolithographie) und chemisch orientierte Bottom-Up-Methoden (supramolekulare Chemie, Methoden der Selbstorganisation durch molekulare Erkennung). Gegenwärtig haben letztere jedoch überwiegend grundlagenwissenschaftliche Ausrichtung und beschäftigen sich vielfach mit der Wechselwirkung mit biologischen Systemen, die selbst – wie im Falle der DNS-Doppelhelizes – durch sehr spezifische supramolekulare Wechselwirkungen strukturiert sind. Den Grenzbereich

einer supramolekularen bottom-up Technologie stellt die Nanopartikelbildung durch Wachstum dar, für die die Emulsionspolymerisation das industriell bedeutendste Beispiel ist. Solche Verfahren unterscheiden sich sowohl von den top-down Methoden der Nanopartikelherstellung, bei denen größere Einheiten zerkleinert werden, als auch von den supramolekularen Methoden auf der Grundlage molekularer Erkennung, für die hochselektive Wechselwirkungen erforderlich sind. Auch wenn zum Teil die Übergänge zwischen beiden Bereichen fließend sind, so sind es gegenwärtig doch eher die top-down-Verfahren und die wenig spezifischen Wechselwirkungen der Nanotechnologie als die Methoden der selektiven molekularen Erkennung, die durch Alltagsprodukte mit außergewöhnlichen Eigenschaften Aufsehen erregen. Beispielsweise werden bereits jetzt Autos mit kratzfesten Lacken beschichtet, und schon bald mit solchen, die die Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel ändern; man kann die ersten Waschbecken und Fliesen kaufen, auf denen nie wieder hartnäckige Kalkränder auftreten, und Bildschirme, die man falten kann, rücken in greifbare Nähe. Für die Entwicklung solcher Produkte werden die besonderen physikalischen und auch chemischen Eigenschaften von Materialien mit nanometrischer Struktur ausgenutzt, die sich nicht selten drastisch von gleichartigen, unstrukturierten Materialien unterscheiden und dadurch dieses Forschungsgebiet auch für die Wissenschaft außerordentlich attraktiv machen.

Somit ist ersichtlich, daß die oft von der Presse beschriebenen, für Verbraucher und Wirtschaft vielversprechenden Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie nur durch eine enge Verzahnung von chemischer und physikalischer Grundlagenwissenschaft und anwendungsbezogener Ingenieurtechnik ermöglicht werden können.

1.2 Spezieller Teil

Die vorliegende Arbeit ist im Sinne eben dieser engen Verknüpfung von Grundlagenwissenschaft und Technik ausgeführt worden. Im Speziellen wird das Potential der Nanotechnologie auf Kunststoffe untersucht – die Materialklasse, die wie keine andere das 20. Jahrhundert geprägt hat und die Gegenwart prägt. Kunststoffe sind, neben einigen Metalloxiden und Biomolekülen, die bedeutendsten Materialien für durch Selbstorganisation strukturierte Produkte, da sie bei für organische Moleküle (z.B. Tenside) verträglichen Temperaturen prozessiert werden können. Im Folgenden werden nicht etwa neuartige, teure Chemikalien verwendet, um Polymere mit neuen Materialeigenschaften zu erhalten; das Augenmerk liegt vielmehr auf der Verbesserung der Produktionsmethoden und auf der Eröffnung neuer Anwendungsmöglichkeiten preiswert herstellbarer Massenkunststoffe durch Nanostrukturierung. Daß dieser Ansatz ökonomisch sinnvoll ist, zeigt der verhältnismäßig schwache Einsatz moderner Polymere wie Teflon oder Kevlar im Vergleich zu Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol^[4].

Polymerdispersionen, sog. Polymerlatizes, als Beispiele nanostrukturierter Systeme werden schon seit dem 19. Jahrhundert in Form von natürlichem Kautschuk verwendet. Ähnliche Polymerlatizes werden synthetisch bereits seit vielen Jahrzehnten im Tonnenmaßstab überwiegend durch Emulsionspolymerisation hergestellt, insbesondere mit Massenkunststoffen wie Polystyrol. Gegenwärtig werden etwa 25 % der Weltjahresproduktion an synthetischen Polymeren als Dispersion hergestellt, was in etwa 10 Mio. Tonnen oder 50 Mrd. Euro jährlich entspricht^[4]. Daher

erscheint es zunächst unwahrscheinlich, auf einem so lange erforschten und industriell so wichtigen Gebiet durchschlagend neue Effekte und neue Anwendungen zu entdecken.

Wirkliche Neuerungen sind auf gut erforschten Gebieten jedoch immer noch dann möglich, wenn wegweisende Technologien gezielt miteinander kombiniert werden. Eine im Bereich der Polymerisationstechnik bislang wenig beachtete Technologie ist das von Küchenmikrowellengeräten her gut bekannte dielektrische Heizen, das allerdings – zu Unrecht – bis heute allgemein für die industrielle Produktion und technische Anwendung wenig Bedeutung erlangt hat. Mikrowellen können sehr gezielt und innerhalb unübertroffen kurzer Zeit polare Moleküle aufheizen, wie zum Beispiel Wasser. Große Heizgeschwindigkeiten können in der chemischen Produktion zu einer verbesserten kinetischen Kontrolle in der Reaktionsführung beitragen, die das zentrale Anliegen der chemischen Reaktionstechnik ist. Die Selektivität der Heizung für polare Moleküle kann gerade bei mehrphasigen Systemen die Grundlage für neue Anwendungen sein, die sowohl im Produktionsschritt als auch bei der Wechselwirkung der Strahlung mit den fertigen Produkten liegen können.

Für die Untersuchung der Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit nanostrukturierten Polymeren und deren Vorläufern ist eine flexible Methode zur Strukturierung wichtig, die gleichzeitig das Potential haben sollte, auch in industriellen Prozessen Anwendung zu finden. Seit einigen Jahren erregen die sogenannten Miniemulsionen große Aufmerksamkeit in der Fachwelt. Sie bieten technisch wichtige Vorteile gegenüber anderen Systemen: Breite Anwendbarkeit in direkten und inversen Systemen mit unterschiedlichsten Chemikalien, einfache und preiswerte Herstellung, gute Produktqualität in einem weiten Größenbereich der Nanometerskala sowie kontinuierliche Prozessierbarkeit. Daher erscheint diese spezielle Form der Emulsion überaus geeignet für die geplanten Untersuchungen.

1.3 Fachliche Einleitung:

Diese Arbeit kombiniert erstmals die relativ jungen Forschungsgebiete der Mikrowellenheizung und der Miniemulsionen. Dabei können prinzipiell Wechselwirkungen der Mikrowellenstrahlung auf zwei fundamental unterschiedliche Emulsionstypen untersucht werden, die je aus einer mikrowellenaktiven polaren Phase (z.B. Wasser) und einer mikrowelleninaktiven unpolaren Phase (z.B. Styrol und Öle) zusammengesetzt sind: Direkte Miniemulsionen, bei denen Mikrowellen spezifisch mit der polaren kontinuierlichen Phase wechselwirken können und inverse Miniemulsionen, bei denen die polare Phase in einer mikrowelleninaktiven kontinuierlichen Phase dispergiert ist.

Entsprechend gliedert sich die Arbeit in zwei Teile:

Direkte Systeme: Zur Herstellung von Polystyrollatizes verspricht die Anwendung von Mikrowellenstrahlung auf Styrol-in-Wasser-Miniemulsionen durch hohe Aufheizraten hervorragende Raumzeit-Ausbeuten und verbesserte kinetische Kontrolle sowie im Gegensatz zur herkömmlichen Emulsionspolymerisation die Möglichkeit der kontinuierlichen Prozessführung. Die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Befunde deuten auf einen neuartigen Typ der freien radikalischen Polymerisation hin, der durch das Modell der „überlebenden Radikale“ erklärt werden kann. Um diesen wissenschaftlich interessanten Effekt auch technisch nutzen zu können, wurde eine Pilotanlage zur kontinuierlichen Miniemulsionspolymerisation in der Mikrowelle entwickelt.

Inverse Systeme: Ist die mikrowellenaktive polare Phase in kleinen Tröpfchen aufgeteilt, so wäre es im Prinzip eher wahrscheinlich, daß spezifische Effekte der Wechselwirkung von Mikrowellen auftreten, da hier die Strukturierung der polaren Phase deutlich ausgeprägter ist als bei direkten Systemen. Da jedoch die Wellenlänge von Mikrowellen im Vergleich zur Tröpfchengröße um sechs Größenordnungen größer ist, müssten sich in erster Näherung inverse Miniemulsionen als effektive Medien gemäß der Maxwell-Wagner-Theorie verhalten – d.h. die Emulsion stellt sich für die elektromagnetische Strahlung als homogenes, unstrukturiertes Material dar.

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie konnte jedoch ein bislang unbekannter Einfluß der Tröpfchengröße auf das Aufheizverhalten nachgewiesen werden. Zur Erklärung dieses Effekts wird hier ein neues Modell auf der Grundlage eines Maxwell-Wagner-Effekts vorgestellt, der eine resonante Strahlungsabsorption bewirkt und dadurch eine deutliche Verkürzung der Aufheizzeit ermöglicht.

Für die Quantifizierung dieses Effektes wurden Miniemulsionen mit größeren Tröpfchendurchmessern als den bisher verfügbaren durch ein speziell entwickeltes, kontinuierliches Membranverfahren erzeugt.

Um den untersuchten Effekt auch über das für die Reaktionstechnik bedeutsame schnellere Aufheizverhalten hinaus nutzbringend einsetzen zu können, wurden neuartige Synthesewege für Kompositpolymere mit Hilfe der Miniemulsionstechnik hergestellt, deren gemeinsames Ziel die Einschränkung der üblicherweise durch Polymerisation verursachten Phasenseparation ist: In einem Verfahren wurde durch Gelierung die Diffusion der emulgierten Tröpfchen eingeschränkt, in einem anderen die Phasenseparation durch Emulgierung von Dispersionen auf die Größe eines Miniemulsionströpfchens beschränkt. Anwendungen sind künstliche Muskeln, resonante Absorption von Mikrowellenstrahlung oder elektrisch leitfähige Anstrichmittel.

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Heterophasen

2.1.1 Heterophasensysteme

Folgende alltägliche Erscheinungen sind auf die feine Verteilung einer Substanz in einer anderen zurückzuführen, mit der sie nicht mischbar ist, klassifiziert nach den Aggregatzuständen der enthaltenen Phasen: Rauch (s-g), Nebel (l-g), Schäume (g-l), Schlämme (Suspension, s-l), Milch und Margarine (Emulsion, l-l) und eine Reihe künstlicher Kompositmaterialien, wie z.B. Lacke (s-l, s-s wenn getrocknet) sowie Aerogele (g-s)¹.

Von zentraler Bedeutung für die Kunststoffindustrie sind als Flüssigkeiten förderbare Emulsionen und Suspensionen. Letztere können die Produkte von Heterophasenpolymerisationen sein, in denen festes Polymer in einer Flüssigphase als sog. Latex dispergiert ist. Für die Polymer-Reaktionstechnik mindestens ebenso bedeutend sind die Edukte, die vielfach Emulsionen sind und großen Einfluß auf die Morphologie der Produkte haben können.

2.1.2 Emulsionen

Fast alle Emulsionen können in Öl-in-Wasser (o/w) Systeme, sog. direkte Emulsionen (wie z.B. Milch), und in Wasser-in-Öl (w/o) Systeme, sog. inverse Emulsionen (wie z.B. Margarine) eingeteilt werden. Sowohl direkte als auch inverse Emulsionen können weiter unterteilt werden in sich spontan bildende Mikroemulsionen und meist durch Scherkräfte erzeugte Makro- und Miniemulsionen. Bei Mikroemulsionen findet ein stetes Verschmelzen (fusion) und Zerfallen (fission) von Tröpfchen statt. Bei Makro- und Miniemulsionen dagegen muß die Verschmelzung (Koaleszenz) durch abstoßende elektrostatische oder sterische Wechselwirkungen einer Tensidadsorptionsschicht an der Grenzfläche vermieden werden, da diese Systeme als Emulsion nicht im thermodynamisch günstigsten Gleichgewichtszustand vorliegen. Sie würden daher nach dem Koaleszieren nicht wieder in kleinere Tröpfchen zerfallen, wie das bei Mikroemulsionen der Fall ist. Koaleszenz würde somit zu einem irreversiblen Tröpfchenwachstum führen, an deren Ende die makroskopische Phasenseparation steht.

Emulsionen, wie die anderen Heterophasensysteme auch, können durch grenzflächenaktive Moleküle stabilisiert werden, so genannte Emulgatoren oder Tenside, die aus einem hydrophilen („wasserliebenden“) und einen hydrophoben („wasserabweisenden“) bzw. lipophilen, („öllibenden“) Teil bestehen und daher amphiphil genannt werden. Die Wahl der jeweils verwendbaren Emulgatoren richtet sich nach der Regel von Bancroft, die besagt, daß ein Tensid löslich in der kontinuierlichen Phase sein muß, und nach moderneren Konzepten, wie dem der hydrophilic-lipophilic-balance (HLB-Konzept), das Tensidform und Grenzflächenkrümmung in Verbindung setzt^[5].

¹ *Anmerkung:* Hierbei steht s für fest (solid), l für flüssig (liquid) und g für gasförmig; an erster Stelle wird die disperse Phase genannt, an zweiter Stelle das Dispersionsmittel. Die disperse Phase liegt als Tröpfchen oder Partikel vor, die vom Dispersionsmittel umgeben sind. Letzteres ist eine kontinuierliche Phase, das bedeutet, daß man von jedem Punkt im Dispersionsmittel zu jedem anderen Punkt darin gelangen kann, ohne eine Phasengrenze überschreiten zu müssen.

Tenside stabilisieren Makro- und Miniemulsionen, indem sie sich an der Tröpfchengrenzfläche anordnen und zwei aufeinander stoßende Tröpfchen vor der Verschmelzung bewahren. Dies kann durch eine Aufladung der Tröpfchengrenzflächen und infolgedessen durch elektrostatische Abstoßung erfolgen. Es kann aber auch durch die entropischen Effekte einer sterischen Wechselwirkung erfolgen. Solche Tenside werden insbesondere in inversen Systemen angewendet und enthalten in der organischen Phase gelöste Blöcke. Dabei wird aufgrund einer lokal größeren Polymerkonzentration der osmotische Druck zwischen den Tröpfchen größer. Dadurch diffundieren die Moleküle der kontinuierlichen Phase entlang dem Gefälle des osmotischen Drucks in den Spalt zwischen zwei Partikeln und treiben diese auseinander. Bewirken Tenside sowohl eine elektrostatische als auch eine sterische Abstoßung, so spricht man von elektrosterischer Stabilisierung.

Neben Tensiden können zur Stabilisierung von Makro- und Miniemulsionen gegen die Koaleszenz auch Schutzkolloide (Polymere, z.B. Polyvinylpyrrolidon – PVP, aber auch Eiweiß, Stärke, Gelatine) verwendet werden. Sie begeben sich an die Grenzfläche emulgierter Tröpfchen und wirken bei der Kollision zweier Tröpfchen genau wie sterisch stabilisierende Tenside. Man spricht dabei auch von Depletion-Stabilisierung.

Da bei geeignet stabilisierten Makro- und Miniemulsionen keine Koaleszenz zwischen den Tröpfchen stattfindet, können solche Tröpfchen als Mikro- oder Nanoreaktoren für chemische Reaktionen genutzt werden.

Neben der Koaleszenz ist für Makro- und Miniemulsionen eine weitere Form der Destabilisierung von Bedeutung, die als Ostwald-Reifung bekannt ist und ebenfalls letztlich zur makroskopischen Phasenseparation führt^[6]. Dieser ist speziell für die kleinen Miniemulsionströpfchen wichtig, auf die ein im Vergleich zu Makroemulsionströpfchen großer Laplace-Druck wirkt, der die treibende Kraft der Ostwaldreifung ist. Letzterer kann nach der Gauß-Laplace-Gleichung

$$P_K = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{mit } P_K - \text{Laplace-Druck, } \sigma - \text{Grenzflächenspannung, } r - \text{Radius})$$

berechnet werden. Da der Laplace-Druck für kleinere Tröpfchen stärker ist als für größere, wird bei endlicher Löslichkeit der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase Flüssigkeit aus den kleinen Tröpfchen in die großen diffundieren. Dieser Prozeß kann durch Zugabe eines in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Stoffes² deutlich vermindert werden, der einen dem Laplace-Druck entgegenwirkenden osmotischen Druck innerhalb der Tröpfchen aufbaut^[7]. Dieser kann nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$\Pi = \frac{n^* RT}{\frac{4}{3}\pi^* r^3} \quad (\text{mit } \Pi - \text{osmotischer Druck, } n - \text{Zahl der Ultrahydrophobmoleküle, } R - \text{ideale Gaskonstante, } T - \text{Temperatur, } r - \text{Tröpfchenradius})$$

Eine osmotische Stabilisierung ist das Charakteristikum von Miniemulsionen. Eine detaillierte Betrachtung ihrer Stabilität wird in Abschnitt 4.5 gegeben. In Abbildung 1 ist schematisch die Wirkungen der elektrostatischen oder sterischen Stabilisierung gegen die Koaleszenz durch das Tensid dargestellt; und es ist die osmotische Stabilisierung gegen die Ostwaldreifung durch das Ultrahydrophob gezeigt.

² Anmerkung: Solche Hilfssubstanzen werden als Ultrahydrophob in direkten und als Ultralipophob in inversen Systemen bezeichnet.

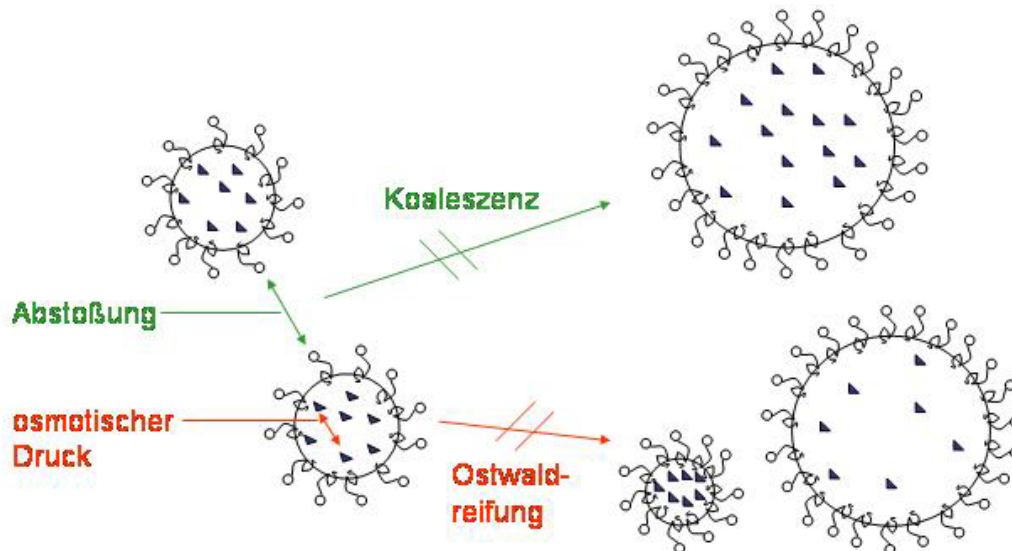


Abbildung 1: Miniemulsionströpfchen sind gegen die Koaleszenz (grün) durch eine Tensidadsorptionsschicht stabilisiert, die eine elektrostatische, sterische oder elektrosterische Abstoßung bewirken kann. Sie sind gegen die Ostwaldreifung (rot) durch eine in den Tröpfchen gelöste, in der kontinuierlichen Phase aber unlösliche Substanz (sog. Ultrahydrophob in direkten Systemen) stabilisiert, die einen mit sinkendem Radius steigenden osmotischen Druck in den Tröpfchen aufbaut.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung von polymerisierbaren Miniemulsionen. Sie ist am Beispiel einer Styrol-in-Wasser-Miniemulsion in Abbildung 2 dargestellt. Dabei wird eine organische Phase, bestehend aus Styrol und einem Ultrahydrophob (z.B. Hexadecan oder ein Styrololigomer) in einem Voremulgierungsschritt durch Rühren in einer tensidhaltigen Wasserphase dispergiert. Als Zwischenprodukt erhält man eine Makroemulsion, deren Tröpfchen dann im Miniemulgierungsschritt durch die großen Scherkräfte des Ultraschalls zu Durchmessern von ungefähr 100 nm zerkleinert werden. Wasserunlösliche Zuschlagstoffe werden vor dem Dispergierungsschritt in der organischen Phase gelöst, wasserlösliche können nachträglich zugegeben werden, da sie sich problemlos gleichmäßig in der kontinuierlichen Phase verteilen können.

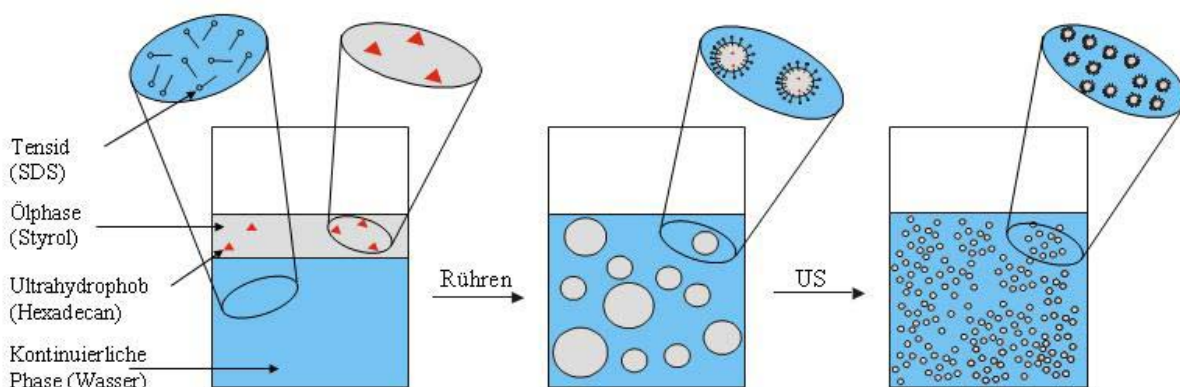


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte zur Herstellung einer Miniemulsion: Nach der Voremulgierung durch Rühren erfolgt die Miniemulgierung durch Ultraschallbehandlung, die ausreichend große Scherkräfte für die Zerschlagung der Tröpfchen auf ungefähr 100 nm bereitstellt.

Im Laufe der Ultraschallbehandlung nimmt die durchschnittliche Teilchengröße zunächst ab, bis sich nach einiger Zeit eine stationäre Größe einstellt^[8]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch

den Ultraschall beschleunigte Tröpfchen ebenso oft verschmelzen wie sie gespalten werden. Während der Ultraschallbehandlung liegt also ein Gleichgewicht aus „Fusion-“ und „Fission-Prozessen“ statt.

In Tabelle 1 sind die wesentlichen Unterschiede der drei beschriebenen Emulsionstypen zusammengefasst. Sie bestehen neben der Tröpfchengröße in der Art und Menge des eingesetzten Emulgators³, der Herstellungsmethode und nicht zuletzt in ihren Eigenschaften und bestimmen dadurch die jeweils möglichen Einsatzgebiete in der Technik.

Emulsionstyp	Tröpfchengröße	Stabilität	Koaleszenz	Ostwald-Reifung	Herstellung
Mikroemulsion	5 – 20 nm, extrem viel Tensid, Cotensid	Thermodynamisch stabil	Ja – permanente Fusion und Fission-Prozesse	Unzutreffend, da thermodyn. stabil	Spontane Bildung
Miniemulsion	50 bis 500 nm, wenig Tensid	Kinetisch kritisch stabilisiert	Nein – daher Nanoreaktor-konzept möglich	Nein – osmotisch stabilisiert	Ultraschall, Hochdruck-homogenisator
Makroemulsion	500 nm – 500 µm, wenig Tensid bei wenig Grenzfläche	Kinetisch stabil gegen Koaleszenz	Nein – Reaktor-konzept möglich	Ja, aber langsam, weil recht groß	Rühren, Mischen

Tabelle 1: Die wesentlichen Unterschiede von Mikro-, Makro- und Miniemulsionen auf einen Blick.

2.1.3 Emulgierungsverfahren

Emulsionen werden von der Natur häufig nach Bottom-up-Verfahren erzeugt: Schüttet man Ouzo in Wasser, so sieht man eine weiße Färbung, was auf die Bildung (Nukleation) von Tröpfchen aus Anisöl durch sog. spinodale Entmischung aufgrund der Verdünnung des Alkoholgehaltes in der Mischung durch das Wasser zurückzuführen ist^[10]. Technisch hergestellte Emulsionen werden dagegen meist in Top-down-Verfahren durch Zerkleinerung einer in einem Dispersionsmittel zu dispergierenden Phase synthetisiert. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Grenzflächenspannung für die Tröpfchengröße einer Emulsion, die durch Verwendung von Emulgatoren herabgesetzt werden kann. Bei der Zerschlagung größerer Tröpfchen in kleinere wird neue Grenzfläche geschaffen, wofür eine Grenzflächenarbeit verrichtet werden muß. Diese entspricht dem Produkt aus Grenzflächenspannung und erzeugter Fläche.

Unterschiedliche Verfahren zur Emulgierung sind entwickelt worden: Rühren mit unterschiedlicher Stärke oder mischen in statischen Mixern, sind die einfachsten Verfahren, um die für die Grenzflächenschaffung nötige Energie durch Scherkräfte bereitzustellen. Für besonders kleine Tröpfchengrößen im sub-Mikrometerbereich reichen diese jedoch nicht aus. In diesem Falle werden Hochdruckhomogenisatoren^[11] verwendet, bei denen ein Zweiphasengemisch mit hohem Druck durch einen engen Spalt gepumpt wird und große Scherkräfte erfährt. Gerade bei der Emulgierung

³ *Anmerkung:* Die Grenzfläche von Miniemulsionströpfchen ist herstellungsbedingt nur zu etwa 10 % (bei direkten Emulsionen) [8] (K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.) bzw. 30 % (bei inversen Emulsionen) [9] (M. Willert, *Doktorarbeit, Universität Potsdam* **2001**.) mit Tensid bedeckt. Dadurch ist dieses System für technische Prozesse interessant.

kleiner Mengen im Labor werden die Effekte der Kavitation durch Ultraschall^[12, 13] zur Zerschlagung größerer Tröpfchen ausgenutzt.

In der Lebensmitteltechnologie werden vielfach Verfahren genutzt, in denen eine zu dispergierende Phase zerkleinert wird, indem sie durch eine Membran in eine kontinuierliche Phase gedrückt wird^[14, 15]. Damit lassen sich in Abhängigkeit von den verwendeten Membranen sehr eng verteilte Tröpfchendurchmesser in einem weiten Größenbereich herstellen. Ein solches Verfahren wird eingehend in Abschnitt 4.3 beschrieben. Alternativ können in sog. Premix-Verfahren auch voremulgierte Emulsionen durch eine Membran gedrückt werden und so die ursprünglichen Tröpfchengrößen deutlich vermindert werden^[16, 17]. Diese Verfahren erlauben große Durchsätze, die Produkte weisen jedoch breitere Größenverteilungen auf. Für kontrollierte, aber wenig für die Massenproduktion geeignete Anwendungen sind Verfahren entwickelt worden, die statt poröser Membranen Mikrokanäle verwenden^[18]. Die zugrundeliegende Theorie ist jedoch die gleiche. Vorteile der Membran- und Mikrokanalverfahren sind die geringen Scherkräfte und dadurch der geringere Energieverbrauch sowie die schonende Behandlung der Substanz.

Enge Tröpfchengrößenverteilungen können auch mit dem Emulgierungsverfahren nach Bibette^[19] erzeugt werden. Darin werden größere Emulsionströpfchen durch Scherkräfte zerkleinert, die auf eine Flüssigkeit zwischen zwei bewegten festen Flächen wirken. Im Scherfeld werden die größeren Tröpfchen zunächst in die Länge gezogen und zerfallen dann zu monodispersen kleineren Tröpfchen durch die sog. Raleigh-Instabilität^[20].

2.1.4 Kompositmaterialien

Mischungen von zwei Komponenten weisen oft völlig neue physikalische Eigenschaften auf, die aus denen der Reinsubstanzen nicht vorhersagbar sind: Eine Salzlösung hat einen höheren Siedepunkt und einen anderen Brechungsindex als reines Wasser und die mechanischen Eigenschaften von Bronze sind deutlich besser als die von reinem Kupfer oder reinem Zinn. Bei Kompositmaterialien dagegen bleiben, von Einflüssen der großen spezifischen Grenzfläche und speziellen Effekten abgesehen, die Eigenschaften der enthaltenen Phasen unverändert, da sie nicht auf molekularer Ebene vermischt sind. Dennoch können so Materialien mit makroskopisch scheinbar homogenen und deutlich verbesserten Eigenschaften erzeugt werden. Zum Beispiel verbinden Kompositlacke aus verhältnismäßig weichen Kunststoffen, in die harte, keramische Partikel eingearbeitet sind, die Vorteile von der Kratzfestigkeit der Keramik und der Elastizität des Kunststoffs.

Kompositmaterialien können als heterogene Systeme wahrgenommen werden, wenn eine äußere Größe, z.B. eine elektromagnetischen Welle oder eine mechanischen Kraft, auf einer ebenso großen oder kleineren Abmessung wie der der Strukturierung mit dem System wechselwirkt^[21]. So ist die Auflösung lichtmikroskopischer Abbildungen von Objekten durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt und Emulsionen mit Tröpfchengrößen, die um zwei Größenordnungen kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes, erscheinen durchsichtig, weil sie das sichtbare Licht kaum streuen können, statt weiß wie Emulsionen größerer Tröpfchen. Kompositmaterialien ähnlich sind Hybridmaterialien. In ihnen liegen ebenfalls zwei nicht miteinander mischbare Phasen vor. Sie sind jedoch durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft.

2.1.5 Gele

Götterspeise, Marmelade, Tapetenkleister, aber auch Zahnpasta und feuchter Sand am Meer sind aus dem Alltag bekannte Beispiele für das wichtige Heterophasensystem der Gele, das zuerst von Graham (1805 – 1869)^[22] beschrieben wurde. Gele sind als kohärente Systeme mit Hohlraumstruktur definiert: Sowohl die dispergierte Phase als auch das Dispersionsmittel in den Hohlräumen bilden sich durchdringende, zusammenhängende Phasen. Zur Herstellung eines Gels wird ein Gelbildner in ein Dispersionsmittel eingebracht (Bildung eines Sols), der dann ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Sind dessen Verknüpfungspunkte kovalente Bindungen, so spricht man von einem Hauptvalenzgel; liegen physikalische (d. h. nicht kovalente) Wechselwirkungen vor, so spricht man von einem Nebenvalenzgel. Nicht immer sind die Wechselwirkungen bekannt, durch die Nebenvalenzgele entstehen. Meist sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Dispersionskräfte, H-Brücken oder Coulomb-Kräfte, bei langen fadenförmigen Molekülen auch Verschlaufungen für die Ausbildung eines Netzwerkes verantwortlich^[23]. Eine Diffusion des Dispersionsmittels im Gel ist nur noch schlecht oder gar nicht möglich. Während viele Gele Wasser als Dispersionsmittel enthalten, können auch Organogele durch Gelierung organischer Lösungsmittel hergestellt werden^[24]. Organogele hydrophober Monomerphasen werden in dieser Arbeit für die Herstellung von Kompositkunststoffen verwendet. Kommerziell bedeutsam für die Organogelation sind im Speziellen die unter den Namen Kraton und Pluronic vertriebenen Block-Copolymere. Üblicherweise werden Triblock-Copolymere mit ABA-Struktur (siehe Abbildung 3) verwendet, deren mittlerer (B-) Block im Dispersionsmittel löslich ist, deren äußere (A-)Blöcke darin aber unlöslich sind, so daß sie eine Mikrophasenseparation ausführen. Lagern sich nun die A-Blöcke vieler unterschiedlicher Gelbildner-Moleküle zusammen, so kommt es zur Ausbildung einer Nebenvalenz-Gelstruktur^[25]. Während die Pluronic durch Löslichkeitsunterschiede von hydrophilen PEO- und hydrophoben PPO-Blöcken mikrophasenseparieren^[26], tritt bei Kraton-Triblock-Copolymeren eine Phasenseparation zwischen deren äußeren, aromatischen Polystyrol-Blöcken und einem aliphatischen Dispersionsmittel auf, in dem ihre mittleren Polybutadien-Blöcke gut löslich sind.

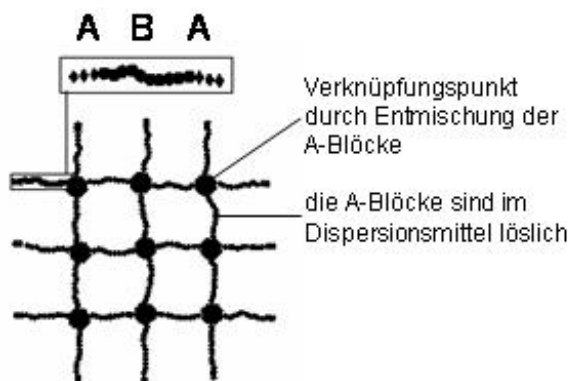


Abbildung 3: Darstellung der Wirkungsweise von ABA-Triblock-Copolymeren, wie sie für die Organogelierung eingesetzt werden. Die zentralen A-Blöcke sind im Dispersionsmittel löslich. Es bilden sich durch die Entmischung der A-Blöcke Verknüpfungspunkte der Gelbildnermoleküle untereinander, die die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes ermöglichen.

2.2 Polymere

2.2.1 Polymerisationen:

Zwei eng verknüpfte Aspekte sind für die technische Herstellung von Polymeren bedeutsam: der Reaktionsmechanismus und die Prozessführung.

2.2.1.1 Reaktionsmechanismen

Der größte Teil industriell hergestellter Polymere wird nach dem verhältnismäßig preiswerten Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation hergestellt^[4], in dem meist thermisch oder durch photochemische Spaltung geeigneter Initiatormoleküle, ggf. auch durch Redox-Reaktionen, Radikale freigesetzt werden. Diese können in Kettenreaktionen Monomere, die Doppelbindungen enthalten, zu Polymeren hohen Molekulargewichts verbinden. Die Materialeigenschaften des Polymers sind neben dem verwendeten Monomer maßgeblich durch das Molekulargewicht, den Verzweigungsgrad und die Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Im Allgemeinen sind Polymere hohen Molekulargewichts hart und spröde, solche niedrigen Gewichts sind weicher. Das Molekulargewicht wird durch das Verhältnis von Kettenwachstum zu Kettenabbruch bestimmt. Letzterer erfolgt unter anderem, wenn sich zwei Radikale aufeinanderstoßen: Aufgrund ihrer großen Reaktivität rekombinieren Radikale nach einer Kinetik zweiter Ordnung. Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination steigt mit der Beweglichkeit der Radikale, beide nehmen mit zunehmender Kettenlänge der Polymerradikale ab. Auch Disproportionierung kann zum Kettenabbruch führen. In freier radikalischer Polymerisation wächst jede Kette für sich. Dadurch werden vom Anfang der Polymerisation an Polymerketten ähnlicher Molmasse erzeugt, lediglich ihre Anzahl nimmt mit steigendem Umsatz zu. Wird ausreichend Initiator zugesetzt, so daß bei langsamer und relativ geringer Zersetzung seine Konzentration über die gesamte Dauer der Reaktion annähernd konstant bleibt, so stellt sich ein quasi-stationärer Zustand der Radikalerzeugung und des Kettenabbruchs ein (Bodenstein-Prinzip). Von dieser Annahme geht man üblicherweise aus, wenn mittlere Molmassen in der freien radikalischen Polymerisation berechnet werden sollen⁴.

Der Polymerisationsverlauf kann durch unterschiedliche Zuschlagstoffe verändert werden: Inhibitoren fangen Radikale irreversibel ein und verhindern so die Polymerisation. Kettenüberträger (Transferagenzien) übertragen die Radikale wachsender Polymerketten auf neue Monomereinheiten und begrenzen so die Kettenlänge. Analog können durch sog. Telogene Funktionalitäten am Ende von Polymerketten angebracht werden. Verbindungen mit zwei Doppelbindungen, sog. Vernetzer, können unterschiedliche Ketten miteinander verbinden (vernetzen) und so die mechanische Festigkeit des Produkts durch kovalente Bindungen zwischen andernfalls separaten Polymerketten steigern.

Kettenabbruchsreaktionen sind die wesentliche Ursache für breite Molmassenverteilungen in Produkten der freien radikalischen Polymerisation.

Um enge Molekulargewichtsverteilungen mit der radikalischen Polymerisation zu erzeugen, wurden unterschiedliche Methoden der kontrollierten / lebenden radikalischen Polymerisation (ATRP^[27, 28],

⁴ *Anmerkung:* Die Berechnung der Molmassen erfolgt durch Multiplikation des Molekulargewichts einer Monomereinheit mit dem Polymerisationsgrad, also mit der Zahl der in einem Polymermolekül verbundenen Monomereinheiten.

RAFT^[29], SFRP^{5[30, 31]}) entwickelt. In diesen wird die Rekombination von Radikalen weitgehend unterdrückt, indem die sehr reaktiven Radikale in eine inaktive („schlafende“) Spezies überführt werden, die nicht in der Lage ist, mit Radikalen zu rekombinieren. Allerdings ist diese Deaktivierung reversibel, so daß nach einiger Zeit ein schlafendes Radikal wieder „erwachen“ kann. Durch Anlagerung weiterer Monomereinheiten kann die Polymerkette in diesem Zustand wachsen, bis sie erneut deaktiviert wird. Bei einer im Vergleich zur Wachstumszeit ausreichend kurzen Initiationszeit können dadurch sehr enge Verteilungen der Molmassen erhalten werden. Nachteilig ist, daß dabei die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich verringert wird.

In der ionischen Polymerisation sind Rekombinationen nicht möglich. Hier liegen statt eines Radikals entweder Anionen oder Kationen als reaktive Zentren vor, die nicht untereinander rekombinieren können^[32]. Für sehr enge Molmassenverteilungen wird die ionische Polymerisation daher bei vielen Monomeren alternativ zu radikalischen Polymerisation eingesetzt.

Neben den beschriebenen Kettenreaktionen gibt es auch sog. Stufenreaktionen, wie z. B. Kondensationsreaktionen oder Polyadditionen^[33]. Für diese Reaktionen werden andere Monomere verwendet. Beim Stufenwachstum bleibt zu jedem Zeitpunkt das gesamte Reaktionsgemisch homogen, die Monomere werden zunächst vollständig zu Dimeren umgewandelt, diese dann zu Tetrameren, Octameren, usw..... Polymer hohen Molekulargewichts wird erst bei sehr hohen Umsätzen erhalten⁶. In Stufenreaktionen wird daher erst bei sehr großen Umsätzen ein Viskositätsanstieg beobachtet, der dann aber überaus stark ist. In Kettenreaktionen werden dagegen über die gesamte Reaktionsdauer einzelne, lange Ketten gebildet, die vielen Monomeren gegenüberstehen. Das führt zu einem im Reaktionsverlauf allmählichen Anstieg der Viskosität. Ganz andere Polymerisationsmechanismen liegen den enzymatischen Reaktionen zugrunde, mit denen die Natur Biopolymere erzeugt. Sie können sehr vielfältig und komplex sein.

2.2.1.2 Prozeßführung

Die großtechnisch verwendeten Polymerisationsprozesse lassen sich in Einphasen- und in Heterophasenpolymerisationen einteilen. Einphasige Polymerisationen sind Substanz- und Lösungspolymerisation, wobei hier die große Erhöhung der Viskosität und die große Gefahr des Runaways der exothermen Polymerisationsreaktion problematisch sind. Bei der Lösungspolymerisation verursacht die Entfernung des Lösungsmittels zusätzliche Kosten. In Heterophasenpolymerisationen fällt das Produkt als im Dispergierungsmittel unlöslicher Feststoff an. Das erlaubt neben der leichten Abtrennung des Dispersionsmittels, welches umweltfreundliches Wasser sein kann, eine deutlich vereinfachte Prozessführung: Die Viskositäten der produzierten Polymerdispersionen sind auch bei großen Polymergehalten gering und die Reaktortemperatur kann gut über die Wärmekapazität der kontinuierlichen Phase kontrolliert werden. So verwundert es nicht, daß Heterophasenpolymerisationen gegenwärtig einen Anteil von ca. 25% an der Welt-Polymerproduktion haben.

⁵ Anmerkung zur Bedeutung der Abkürzungen: ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization, RAFT – Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, SFRP – Stable Free Radical Polymerization, z. B. TEMPO

⁶ Anmerkung: In Stufenreaktionen sind große Umsätze nicht immer leicht zu realisieren, da bei großem Molekulargewicht die Beweglichkeit der Moleküle deutlich eingeschränkt wird.

2.2.2 Heterophasenpolymerisation

Nachdem Hoffmann 1909 in den Anfängen der industriell ausgeführten Heterophasenpolymerisationen versuchte, noch ohne Radikalinitiatoren eine Synthese für einen dem natürlichen Kautschuk (cis-Polyisopren) ähnlichen Polymerlatex zu entwickeln^[34], wurde seit den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts die radikalische *Emulsionspolymerisation* für die industrielle Latexproduktion entwickelt und eingesetzt^[35, 36]. Heute ist sie die mit Abstand bedeutendste Form der Heterophasenpolymerisation^[4, 37, 38], mit ihr werden Latizes für die Verwendung z. B. in der Papier- und Autoindustrie, in Anstrichmitteln, Beschichtungen und Latexhandschuhen hergestellt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode – wie der Miniemulsionspolymerisation auch – besteht in der Möglichkeit, große Molmassen bei gleichzeitig großer Reaktionsgeschwindigkeit zu erzeugen, da die Radikale in einer großen Zahl von Reaktionszentren voneinander getrennt vorliegen und somit keine Möglichkeit zum Kettenabbruch haben.

Emulsionspolymerisationen können mit Monomeren ausgeführt werden, die bedingt in der – meist wässrigen – kontinuierlichen Phase löslich sind, deren Polymere darin jedoch unlöslich sind und phasenseparieren. Für die Initiierung werden meist in der kontinuierlichen Phase lösliche Radikalinitiatoren verwendet.

Unterschiedliche Modelle sind für den für die Emulsionspolymerisation entscheidenden Schritt der Teilchenbildung (Nukleation) entwickelt worden, die sich in homogene und heterogene Mechanismen unterteilen lassen. Bei der heterogenen Nukleation initiieren Radikale bei ihrem Eintritt in eine monomergequollene Mizelle eine Polymerisationsreaktion. Für das Vorhandensein von Mizellen muß die Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) liegen^[39, 40]. Bei der homogenen Nukleation können sich entweder mehrere in der kontinuierlichen Phase lösliche Oligomere zusammenlagern und dadurch phasenseparieren oder es können zunächst lösliche Oligomerradikale durch Kettenwachstum in der kontinuierlichen Phase unlöslich werden. Diese frühen Latexteilchen werden bei beiden homogenen Mechanismen von herandiffundierenden Tensidmolekülen stabilisiert^[41-44]. Bei tensidfreien Emulsionspolymerisationen wird die Stabilisierung von Endfunktionalitäten übernommen, die direkt vom Initiator stammen. Welcher der Nukleationsmechanismen vorherrscht, hängt von den verwendeten Substanzen ab; meist treten mehrere Mechanismen gleichzeitig in einem System auf. Daher werden heute vielfach Kombinationen homogener und heterogener Mechanismen zur Beschreibung der Vorgänge verwendet.

Die Grundlage der heterogenen Nukleation bildet die Smith-Ewart-Theorie^[45], bei der das Konzept des zero-one-Effekts eingeführt wurde. Es besagt, daß es durch die Kleinheit der dispersen Teilchen unmöglich ist, zwei Radikale gleichzeitig in einem Teilchen zu haben, denn sie würden sofort rekombinieren. Somit kann in einem Teilchen entweder ein oder kein Radikal vorliegen. Für die quantitative Beschreibung der Nukleation führte Ugelstad 1976 ein eigenes Modell ein^[44].

Nach erfolgter Teilchenbildung wachsen die Latexpartikel durch die Diffusion von Monomer aus einer Monomerphase durch die kontinuierliche Phase hindurch zu den Reaktionszentren, also zu den Radikalen in den so gebildeten Teilchen. Da das Monomer nicht vollständig in der kontinuierlichen Phase löslich ist, liegt während der gesamten Reaktion ein makroskopisch zweiphasiges System bestehend aus einer Monomerphase (Eduktreservoir) und dem

Dispersionsmittel vor, in dem schon bald die nukleierten Teilchen dispergiert sind. Die Nukleation ist in der ab-initio-Emulsionspolymerisation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der damit verbundene größere Zeitaufwand wird häufig dadurch umgangen, daß in speziellen Reaktoren hergestellte sog. Saat-Teilchen verwendet werden (Saat-Polymerisation).

Durch die makroskopische Zweiphasigkeit solcher Systeme sind kontinuierliche Produktionsverfahren schwierig zu realisieren. Infolgedessen werden Emulsionspolymerisationen großtechnisch meist im diskontinuierlichen Betrieb (Satz- / Batch-Betrieb), ggf. auch in halbkontinuierlichen Verfahren mit Monomernachführung (Semi-Batch) betrieben.

Ein der Emulsionspolymerisation verwandtes Polymerisationsverfahren, das zunächst ein einphasiges System verwendet, ist die *Dispersionspolymerisation*. Dabei wird statt eines begrenzt löslichen Monomers ein vollständig im Dispersionsmittel lösliches Monomer verwendet. Durch Polymerisation entsteht ein darin durch homogene Nukleation unlösliches Polymer, das nach ähnlichen Prinzipien wie bei der Emulsionspolymerisation phasensepariert. Somit fällt das Produkt ebenfalls als Polymerlatex an. Es ist den mit der Emulsionspolymerisation hergestellten Latizes sehr ähnlich.

Eine Reihe weiterer Heterophasen-Verfahren wird industriell zur Polymerisation eingesetzt, mit denen jedoch Produkte mit deutlich größeren Partikeln erzeugt werden. Wirtschaftlich am bedeutendsten ist die *Suspensionspolymerisation*^[37, 46], die nach den Prinzipien der Substanzpolymerisation in Makroemulsionströpfchen abläuft. Dafür werden die Tröpfchen durch Rühren erzeugt und üblicherweise durch in der kontinuierlichen Phase lösliche Polymere stabilisiert (Schutzkolloide, s.o.), da diese im Vergleich zu Tensiden recht preiswert sind. Analog zur Substanzpolymerisation werden auch hier im Monomer lösliche Initiatoren verwendet. Die erzeugten Partikelgrößen liegen im Bereich von 0,1 bis 5 mm.

In der *Fällungspolymerisation* werden Polymerpartikel gebildet, die ausfallen und infolge ihre Größe und Dichte sedimentieren.

Eine weitere Methode ist die *Mikroemulsionspolymerisation*^[47, 48], bei der Mikroemulsionen polymerisiert werden, die aus Wasser, Tensid, Cotensid und einem Monomer bestehen. Da jedoch für die Erzeugung von Mikroemulsionsphasen nicht selten 30% Tensid benötigt werden, das als teurer und im Produkt unerwünschter Hilfsstoff zugesetzt werden muß, ist dieses Verfahren technisch gegenwärtig noch ohne Bedeutung.

Zur Zeit werden über 90% (vor einigen Jahren 10^7 t / a im Wert von ca. 50 Mrd. \$^[4]) der Polymerlatizes mit Hilfe der Emulsionspolymerisation im Satzbetrieb bzw. halbkontinuierlichen Verfahren hergestellt, was sie von den überwiegend kontinuierlichen Herstellungsverfahren für Massenprodukte in der Industrie unterscheidet⁷. Polymerisationsreaktionen sind meist sehr exotherm. Der großtechnische Einsatz einer satzweisen Polymerisation ist daher in großen Rührreaktoren schwierig, weil hier die spezifischen Kühlflächen generell klein sind. Wegen der instationären Betriebsweise von Batch-Reaktionen sind Runaways⁸ der Reaktion wahrscheinlicher und wegen der größeren Mengen an reaktiven Stoffen auch gefährlicher. Die Entwicklung einer

⁷ Anmerkung: Kontinuierliche Verfahren werden Batch-Verfahren vorgezogen, da mit ihnen mit geringerem Arbeitsaufwand Produkte einheitlicherer Qualität in großen Mengen hergestellt werden können. Durch das Wegfallen von Rüstzeiten ist die Raum-Zeit-Ausbeute bei kontinuierlichen Verfahren groß. (s. u.)

⁸ Anmerkung: Bei einem Runaway gerät die Reaktion durch Selbstbeschleunigung außer Kontrolle.

kontinuierlichen Heterophasenpolymerisation wäre daher sinnvoll. Besonders geeignet erscheint dafür die Miniemulsionspolymerisation^[49], die makroskopisch homogene Miniemulsionen verwendet und im folgenden Kapitel beschrieben wird.

2.2.3 Miniemulsionspolymerisation^[49, 50]

Die ideale Miniemulsionspolymerisation kann als ein Sonderfall der Suspensionspolymerisation beschrieben werden: Durch das Miniemulsionsverfahren werden Monomertröpfchen von ca. 100 nm erzeugt. In diese können entweder wie bei der Emulsionspolymerisation Radikale wasserlöslicher Initiatoren aus der kontinuierlichen Phase eintreten oder es können wie bei der Suspensionspolymerisation öllösliche Radikale direkt im Tröpfchen gebildet werden. Der weitere Verlauf der Miniemulsionspolymerisation entspricht dem einer Substanz- oder Suspensionspolymerisation: Monomertröpfchen werden durch die Polymerisationsreaktion direkt zu Latexpartikeln umgewandelt, die ein 1:1-Abbild der ursprünglichen Tröpfchen sind. Das Fehlen der für die Emulsionspolymerisation typischen Monomerdiffusion konnte in kalorimetrischen Untersuchungen an Styrol-Miniemulsionen nachgewiesen werden^[51]; Miniemulsionströpfchen verhalten sich als autarke Nanoreaktoren.

Mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation können Produkte im Größenbereich der Emulsionspolymerisation nach den Prinzipien der Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Wegen der geringen Größe der Reaktionsräume tritt der aus der Emulsionspolymerisation bekannte zero-one-Effekt auch in den Miniemulsionströpfchen auf. Ebenso wie bei der Emulsionspolymerisation werden durch die große Zahl an Reaktionsorten⁹ bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten Polymere großer Molmassen gebildet. Durch das Wegfallen des Nukleierungsschrittes und der Monomerdiffusion sind gute Umsätze sogar nach noch kürzerer Zeit zu erwarten. Damit sind Miniemulsionen prädestiniert für ultraschnelle Polymerisationen und erscheinen gut geeignet für die Kombination mit der überaus schnellen Mikrowellenheizung. Durch das Nanoreaktorkonzept der Miniemulsionen können mit wenig Aufwand auch Polymerlatizes hergestellt werden, für die sich die normale Emulsionspolymerisation nicht eignet: Es konnten sehr hydrophobe Monomere^[52], wie z.B. Acrylnitril^[53] und Laurylmethacrylat^[54] oder fluorierte Monomere eingesetzt werden, die wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht durch Wasser diffundieren können. Auch wurden ionische Polymerisationen^[55, 56] und Polyadditionsreaktionen zur Herstellung von Polyurethanen^[57] und sogar Polyestern^[58] in Miniemulsionen ausgeführt.

2.2.4 Kompositpolymere

Die Herstellung nützlicher Kompositmaterialien (s.o.) stellt eine technisch große Herausforderung dar. Die Produkte sind mikro- und nanostrukturierte Materialien, die aufgrund ihrer enormen spezifischen Grenzflächen eine große innere Energie besitzen. Üblicherweise werden flüssige Vorläufer verwendet, da in ihnen eine Nanostrukturierung, z.B. durch Dispergierung möglich ist. Die flüssige kontinuierliche Phase kann dann z. B. durch Polymerisation zu einem Feststoff umgewandelt werden. Meist wird dadurch jedoch die ohnehin recht störanfällige Stabilisierung der dispersen Phase unwirksam. In dieser Arbeit werden zwei neue Ansätze vorgestellt, mit denen der

⁹ Anmerkung: Wenn viele unabhängige Reaktionsorte vorliegen, spricht man auch von Segregation.

durch die Minimierung der Grenzfläche getriebene Übergang vom mikro- / nanophasenseparierten Zustand zum energetisch günstigeren Zustand makroskopischer Entmischung vermieden bzw. eingeschränkt werden kann. Dabei werden die flüssigen Vorläufer durch Miniemulgierung strukturiert.

2.3 Elektromagnetismus

2.3.1 Dielektrisches Heizen

James Clerk Maxwell (1831-1879) hat 1865^[59, 60] eine einheitliche mathematische Beschreibung für die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Materie erstellt, die für sichtbares Licht ebenso gilt wie für den Mikrowellenbereich. Doch während bei sichtbaren Wellenlängen (und Frequenzen) elektronische Zustände angeregt werden können, sind es im Mikrowellenbereich üblicherweise Rotationszustände polarer Moleküle, die mit dem elektrischen Wechselfeld der Strahlung wechselwirken können.

In der dielektrischen Absorption durch sog. dipolare Relaxation richten sich polare Moleküle, z. B. Wassermoleküle, durch Rotation nach einem äußeren elektrischen (Wechsel-)Feld aus^[61]. Ist dessen Frequenz ausreichend klein, so sind zu jedem Zeitpunkt alle Wassermoleküle bestmöglich ausgerichtet, das Wasser hat seine Sättigungspolarisierung erreicht. Die

Ausrichtungsgeschwindigkeit entlang des äußeren Feldes hängt von der Mobilität der Moleküle ab und ist folglich größer in Wasserdampf als in flüssigem Wasser und u.U. gar nicht möglich in Eis. Bei Wechselfeldern zu hoher Frequenz sind die Wassermoleküle zu träge, um sich nach dem elektrischen Feld auszurichten. In beiden Fällen, bei sehr kleinen und zu großen Frequenzen des elektrischen Wechselfeldes, wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung gering sein, da die Moleküle dadurch nur geringfügig in Bewegung versetzt werden. Bei mittleren (Mikrowellen-) Frequenzen dagegen kann es sein, daß sich die Wassermoleküle stets nach dem äußeren elektrischen Feld ausrichten möchten, aber wegen der Reibung mit anderen Molekülen gebremst werden, wodurch die Probe erhitzt wird. Die Reibung führt zu einer Phasenverschiebung der molekularen Oszillation relativ zum elektrischen Wechselfeld, der die Formulierung der dielektrische Konstante (ϵ^*) des betrachteten polaren Materials als komplexe Zahl Rechnung trägt:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \quad \text{die komplexe dielektrische Konstante}$$

Ihr Realteil (ϵ' , die Kapazität) repräsentiert die Polarisierung eines Materials, ihr Imaginärteil (ϵ'' , der dielektrische Verlustfaktor) enthält Informationen über die Effizienz der durch die Polarisierung ermöglichten dielektrischen Absorption im Material. Die dielektrische Konstante hängt von der Frequenz ab und wird daher auch als dielektrische Funktion bezeichnet¹⁰.

Wird die dielektrische Konstante im zweidimensionalen Zahlenraum der komplexen Zahlen aufgetragen, so erhält man die Phasenverschiebung. Mit dieser Darstellung bekommt auch der dielektrische Verlustwinkel δ eine anschauliche Bedeutung, für den gilt:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{der dielektrische Verlustwinkel}$$

Ist er $\pi / 2$, so ist die Absorption der Strahlung und somit die Erhitzung der Probe maximal.

¹⁰ Anmerkung: Der Realteil der dielektrischen Konstanten bei unendlich kleiner Frequenz heißt Sättigungspolarisierung.

Der Zusammenhang zwischen der molekularen Polarisierbarkeit und der makroskopisch messbaren Dielektrizitätskonstante wird hierbei durch die Clausius-Mossotti-Gleichung beschrieben, die auf der Grundlage einer kugelförmigen Ansammlung polarisierbarer Moleküle in einem kontinuierlichen Medium hergeleitet worden ist^[21, 62]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k \frac{N_A \rho_{m,k} \alpha_k}{M_k} \quad \text{Clausius-Mossotti-Gleichung}$$

Hierbei ist ε die dielektrische Konstante der untersuchten Substanz, N_A die Avogadro-Zahl, ρ_m die Dichte, M das Molekulargewicht und α die molekulare Polarisierbarkeit der k-ten Komponente.

Neben der dipolaren Relaxation führt im Speziellen die dielektrische Absorption aufgrund großer, induzierter elektrischer Ströme zur Aufheizung von metallischen Gegenständen und zum beschleunigten Aufheizverhalten von Salzlösungen. Diese Ströme können durch induzierte Ladungstrennung in leitfähigen Materialien im elektrischen Wechselfeld auftreten^[63].

Mikrowellen für die dielektrische Heizung werden mit Hilfe eines Magnetrons erzeugt (siehe Abbildung 4). Dieses erzeugt nach dem Prinzip der Wanderfeldröhre^[60] resonante Strahlung einer baulich festgelegten Wellenlänge. Hierbei werden Elektronen von einer Glühkathode zu einer Hohlraumanode beschleunigt, in deren Hohlraumresonatoren (Schwingkreise) ein Kreisstrom fließt. Dadurch tragen benachbarte Antennenflügel unterschiedliche elektrische Ladungen; solche gleicher Ladung sind zum Modenabgleich miteinander verbunden. Die Beschleunigungsspannung legt die Leistung des Magnetrons fest. Durch gegenseitige Wechselwirkung werden sowohl die zur Anode hin beschleunigten als auch die darin im Kreis fließenden Elektronen beschleunigt bzw. abgebremst, so daß sie in „Bündeln“ zirkulieren. Ein elektromagnetisches Wechselfeld wird durch eine Antenne ausgekoppelt, um damit die Heizaufgabe zu erfüllen.

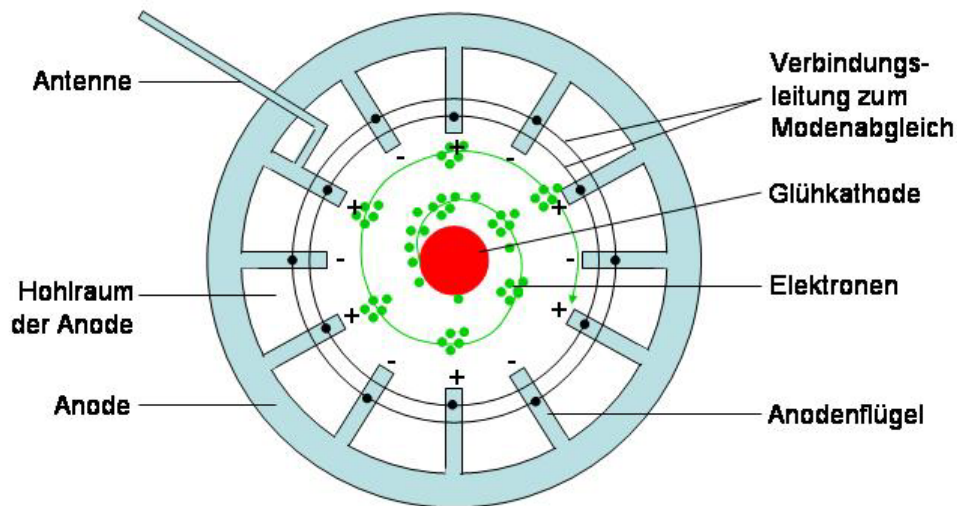


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Magnetrons. Elektronen werden auf einer Kreisbahn von der Glühkathode zur Anode beschleunigt. In deren Hohlräumen bildet sich eine Resonanzschwingung aus, die in selbstverstärkender Weise mit den beschleunigten Elektronen wechselwirkt. Ein hochfrequentes Wechselfeld wird über die Antenne abgegriffen. Die Moden der Hohlraumschwingung werden durch Verbindungsleitungen synchronisiert.

Fast alle Mikrowellenöfen arbeiten bei einer Frequenz von 2,45 GHz bzw. einer Wellenlänge von 12,25 cm^[61], da dies eine fernmeldetechnisch zugelassene Frequenz ist, die nicht mit den nahegelegenen Radio-, Mobilfunk- oder Radarfrequenzen interferiert. Diese Frequenz eignet sich,

um die Rotation polarer Wassermoleküle anzuregen. Die damit verbundene Absorption der Strahlung resultiert in der Erhitzung des Wassers. Man arbeitet in Haushaltsmikrowellen aus zwei Gründen nicht bei einer Frequenz von 18 GHz, bei der reines Wasser das Maximum seiner sehr breiten dielektrischen Absorptionsbande hat: Dadurch, daß die Absorption durch dipolare Relaxation bei 2,45 GHz im Vergleich zu 18 GHz um eine Größenordnung schwächer ist, erlangt man eine für Küchenanwendungen sinnvolle Eindringtiefe der Strahlung von ca. 3 cm. Infolgedessen wird nicht nur die Oberfläche der Lebensmittel erhitzt und verbrennt ggf., während das Innere kalt bleibt. Zugleich wird durch die Wahl einer niedrigeren Frequenz von 2,45 GHz auch eine Erhitzung der Lebensmittel durch ihre dann größere elektrische Leitfähigkeit erreicht. Die Summe aus der Erhitzung durch die dipolare Absorption der Wassermoleküle und der Erhitzung durch seine elektrische Leitfähigkeit erreicht bei dieser Wellenlänge ein Maximum. Auch die in dieser Arbeit verwendete Labormikrowelle arbeitet bei einer Frequenz von 2,45 GHz. Es ist ein Multimode-Gerät, bei dem durch Störung der vom Magnetron ausgesendeten Mikrowellen eine Ablenkung der Ausbreitungsrichtung sowie eine große Inkohärenz der Strahlung und somit eine gleichmäßigere Erhitzung der Probe erreicht wird. Lokal sehr unterschiedliche Erhitzungen werden – gerade in größeren Proben – für kohärente Mikrowellenstrahlung erwartet, zumal die Wellenlänge mit 12,25 cm recht groß ist. Es werden aber auch Monomodegeräte vertrieben, bei denen kleine Proben im Bereich maximaler Amplitude einer kohärenten, stehenden Mikrowelle positioniert werden und so mit großer Leistung erhitzt werden können. Diese Technik ist jedoch aufwendig und oft schlecht reproduzierbar, da sich während der Erhitzung aufgrund der temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstante der Probe stets die Länge des Resonanzraums für eine stehende Welle verändert. Es gibt keine einheitliche Meinung, ob Monomode- oder Multimode-Geräte die bessere Wahl für die chemische Reaktionstechnik sind^[63-65].

2.3.2 Mikrowellenunterstützte Reaktionen in der org. Chemie^[63, 66]

Obwohl Mikrowellenöfen vor über 50 Jahren entwickelt^[67] und seit 1975 für Aufschlussreaktionen u.ä. in der anorganischen Chemie verwendet wurden, finden sie erst seit 1986^[68] Anwendung in der organisch-chemischen Synthese. Dies mag mit Problemen bei der Kontrolle der Reaktionsbedingungen – insbesondere bei Verwendung wenig geeigneter Haushaltsmikrowellen ohne die heute verfügbare Echtzeit-Temperaturmessung – und der dadurch bedingt schlechten Reproduzierbarkeit zusammenhängen. Es kann aber auch auf mangelndes Verständnis der dielektrischen Heizung zurückzuführen sein. Seit einigen Jahren wird jedoch zunehmend erkannt, daß durch die reaktionstechnische Nutzung von Mikrowellen die Geschwindigkeit von chemischen Synthesen deutlich erhöht werden kann. So verwundert es nicht, daß gerade in der pharmazeutischen Industrie die mikrowellenunterstützte Reaktionsführung immer mehr Anwendung zur Herstellung zahlloser neuer Verbindungen zum Einsatz in der kombinatorischen Chemie findet. Statt immer reaktivere Reagenzien zu verwenden, wird auf diese Weise die Synthese potentieller Wirkstoffe beschleunigt, die das Nadelöhr automatisierter „high-throughput“-Methoden darstellt^[63]. Doch Mikrowellen sind auch für die Herstellung von Massenchemikalien interessant, wo schnelle Synthesen und gute Raum-Zeit-Ausbeuten erwünscht sind.

Ursächlich für viele Reaktionsbeschleunigungen in organischen Lösungen sind vermutlich Überhitzungen des Reaktionsgemisches, durch die Temperaturen von bis zu 26 K über dem normalen Siedepunkt erreicht werden können^[69]. Überhitzungen werden durch die Nukleierung von Dampfbläschen limitiert^[70]. So starke Überhitzungen sind nur durch die gleichmäßige Strahlungsabsorption möglich, nicht aber durch konventionelle Heizung. Bei dieser geht ein konduktiver Wärmetransport mit großen Temperaturgradienten einher, die zu limitierenden Dampffilmen an den Wärmetauscherwänden führen können.

Mikrowellenstrahlung kann neben einer Überhitzung der gesamten Probe auch lokale Überhitzungseffekte hervorrufen. Diese können vor allem bei organischen Lösemitteln mit langen dielektrischen Relaxationszeiten (> 65 ps bei 2,45 GHz) auftreten, da bei ihnen die Aufheizgeschwindigkeit durch zunehmende Molekularbeweglichkeit und dadurch abnehmende Relaxationszeiten bei steigender Temperatur größer wird.

Ein großes Problem bei der Verwendung wenig polarer organischer Lösungsmittel ist ihre Mikrowelleninaktivität. Besserung verspricht die Zugabe von Salzen, Wasser oder Alkoholen, von denen die Wärme schnell auf das Lösemittel übergeht; sie ist aber wegen mangelnder Mischbarkeit nicht immer möglich. Eine vielversprechende Alternative bietet die Verwendung reiner oder gelöster ionischer Flüssigkeiten^[71, 72]. In dieser Arbeit wird eine weitere, prinzipiell mögliche Lösung des Problems vorgestellt: Eine Verbesserung des Aufheizverhaltens durch die Emulgierung von wässrigen Salzlösungen, die mit den organischen Lösemitteln nicht mischbar sind.

Viele, vor allem frühe Publikationen über mikrowellenunterstützte Chemie berichten von mikrowellenspezifischen Effekten, durch die bei Mikrowellenheizung deutlich andere Produkte gebildet werden als bei konventioneller Heizung. Häufig wurden dabei jedoch in Ermangelung geeigneter Temperaturmessungen, durch Messfehler oder bei lokalen Temperaturunterschieden („hot spots“) Fehler gemacht, die einen direkten Vergleich nicht erlauben. Noch heute werden viele Experimente in Haushaltsmikrowellen gemacht, wodurch die Qualität der Publikationen in diesem Bereich deutlich schwankt^[63].

Zur Erklärung der Mikrowelleneffekte wurden Mikrowelleneinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante postuliert - entweder über einen durch Anregung von Molekularschwingungen veränderten vorexponentiellen Faktor A ^[73, 74] oder durch eine Änderung der freien Aktivierungsenergie ΔG ^[75]. Am häufigsten scheinen jedoch spezifische Effekte durch die überaus schnellen Heizraten hervorgerufen zu werden, wie sie oft nur mit Mikrowellen möglich sind^[63]. Durch kinetische Steuerung, durch die erwähnten Überhitzungen und durch die Möglichkeit, außerhalb von Gleichgewichtszuständen zu arbeiten, können nicht nur Reaktionsgeschwindigkeiten drastisch erhöht werden, sondern z.B. auch Regioselektivitäten verschoben und konkurrierende Parallelreaktionen unterdrückt werden^[76].

Durch den Verzicht auf Wärmeleitung werden durch dielektrische Heizung auch Reaktionen in isolierenden Materialien möglich. Umweltfreundliche Festphasen- und lösemittelfreie Reaktionen können deutlich beschleunigt oder gar erst ermöglicht werden.

Reaktionstechnische Entwicklungen haben den Einsatzbereich von Mikrowellen in der organischen Synthese deutlich erweitert. So sind heute geeignete Rückflusskühler und Druckbehälter verfügbar, durch die Explosionen von Lösemitteldämpfen durch Funkenschlag im Mikrowellenraum vermieden werden können^[65].

2.3.3 Plasmonen^[77, 78]

Plasmonen sind eine besondere Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materialien, die getrennte elektrische Ladungsträger enthalten, in denen also ein sog. Plasma vorliegt. Dieses kann aus negativ geladenen Elektronen bestehen, die von einem positiv geladenen Atomrumpf getrennt sind, es kann aber auch aus voneinander getrennten Kationen und Anionen bestehen. Plasmonen sind resonante und kollektive Oszillationen dieser Ladungsträger, die durch elektrische Wechselfelder hervorgerufen werden. Jede Plasmonenschwingung hat eine Kohärenzlänge, die die Größe des Bereichs charakterisiert, in dem die Ladungsträger kohärent verschoben werden. Eine spezifische Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Plasmonen kann nur in Materialien beobachtet werden, die auf geeigneter Längenskala strukturiert sind. So tritt eine Strahlungsabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich beispielsweise in nanometerkleinen kolloidalen Partikeln aus Gold, Silber oder Kupfer auf, die in Glas dispergiert sind. In diesen Partikeln treten Fluktuationen der Elektronendichte auf, bei denen das gesamte Elektronengas kohärent gegen die Atomrümpfe verschoben wird. Dies führt zur roten und blauen Farbe in mittelalterlichen Kirchenfenstern. Die Mie-Theorie^[79] bietet eine mathematische Beschreibung dieses Effekts auf der Grundlage der klassischen, Maxwell'schen Elektrodynamik. Plasmonen erlauben eine im Vergleich zu organischen Farbstoffen überaus starke Absorption elektromagnetischer Strahlung.

2.4 Reaktions- und Verfahrenstechnik

Die Reaktionstechnik beschäftigt sich damit, die Erkenntnisse der Grundlagenwissenschaft industriell nutzbar zu machen. Sie verfolgt dabei drei Ziele: Die sichere Herstellung qualitativ hochwertiger Produkte bei möglichst geringem finanziellem Aufwand. In der chemischen Industrie werden wegen dieser Forderungen fast alle Prozesse kontinuierlich ausgeführt. Diese Verfahrensweise bietet zwar Nachteile in der Flexibilität, dafür aber Vorteile für eine einheitlichere Produktqualität, einen erheblich geringeren Arbeitsaufwand sowie ein sehr gutes Verhältnis der Rüstzeit eines Reaktors zu seiner Produktionszeit. Mit kontinuierlichen Prozessen können in kurzer Zeit in kleinen Reaktoren große Produktmengen erzeugt werden – diese Eigenschaft ist wirtschaftlich bedeutsam und wird als Raum-Zeit-Ausbeute bezeichnet.

Neben der Art der Prozessführung und natürlich der Wahl des Reaktortyps ist auch seine Größe ein wesentlicher Forschungszweig der Reaktionstechnik: Für die Herstellung von Massenprodukten ist eine Maßstabsvergrößerung der Reaktion erforderlich, ein sog. Scale-up. Das kann durch Parallelreaktoren realisiert werden, meist werden aber Reaktoren mit größerem Volumen gewählt. Das bringt Probleme mit der im Verhältnis zum Volumen geringeren Fläche der Reaktorwand, über die häufig Wärme zu- oder abgeführt wird. Es kann so gerade bei stark exothermen Polymerisationsreaktionen zu Überhitzungen und dadurch zu einer unkontrollierten Selbstbeschleunigung der Reaktion, einem sog. Runaway, kommen. Dadurch kann das Produkt unbrauchbar werden und sogar der Reaktor bersten. Überhitzungen müssen daher sowohl in satzweise betriebenen als auch in kontinuierlichen Verfahren vermieden werden.

Bei Beheizung mit konventionellen Wärmetauschern können sie insbesondere an den Wandungen auftreten. Soll eine Probe durch Mikrowellen erhitzt werden, so birgt die Wärmeübertragung nicht

die Probleme des konduktiven Wärmeübergangs, die Erhitzung erfolgt durch Strahlungs-Absorption. Sie richtet sich bei gegebener Leistung vor allem nach der Zeit, die das Reaktionsmedium im Mikrowellenraum verbleibt. Um Überhitzungen zu vermeiden, muß daher die Verweilzeitverteilung im Reaktor eng sein. Unter der Verweilzeit versteht man die Zeit, die ein Volumenelement zum Durchlauf eines kontinuierlich betriebenen Reaktors benötigt. Enge Verweilzeitverteilungen sind das Charakteristikum sogenannter Pfropfenstromreaktoren, in denen die Strömungsgeschwindigkeit über den gesamten Reaktorquerschnitt gleich groß ist. Sie treten näherungsweise bei turbulenter Strömung auf, die durch sog. Stromstörer (Einbauten im Reaktor) begünstigt werden kann. Das gegensätzliche Verhalten ist ein laminares Strömungsprofil, das insbesondere in Reaktoren kleinen Durchmessers und bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten auftritt. Dabei wird durch Reibung der Flüssigkeit an der Reaktorwandung ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil und infolgedessen eine erhebliche Verbreiterung der Verweilzeitverteilung beobachtet¹¹.

Die unvermeidliche Reibung verursacht einen Druckverlust im Rohr, der von der Strömungsgeschwindigkeit, der Viskosität und der Länge des Rohres abhängt. Ein solcher Druckverlust muß bei der Auslegung der Pumpenleistung berücksichtigt werden aber auch, wenn ein bestimmter Druckunterschied zwischen Reaktorein- und -ausgang bei gegebener Förderleistung nicht überschritten werden soll. Für turbulente Strömung wird er aus systematisierten Messergebnissen ermittelt, für laminare Strömung in einem zylindrischen Rohr (z.B. einem Rohrreaktor) kann er nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz berechnet werden:

$$\bar{u} = \frac{d^2 * \Delta p}{32\eta * L} \quad \text{Hagen-Poiseuille'sches Gesetz}$$

Hierbei sind \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d der Rohrdurchmesser, Δp der Druckverlust, η die dynamische Viskosität und L die Rohrlänge.

In dieser Arbeit werden zwei kontinuierliche Verfahren entwickelt und Pilotanlagen dafür gebaut. Der erste Prozess befasst sich mit der kontinuierlichen Miniemulsionspolymerisation durch Erhitzung des Reaktionsmediums in einem Mikrowellenwärmetauscher. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Verweilzeitverteilung gelegt. Auch wird die Auslegung einer nachgeschalteten, ebenfalls kontinuierlich betriebenen Kühlung beschrieben. Der zweite Prozeß ist ein kontinuierliches Membranemulgierungsverfahren, für das die Strömungsgeschwindigkeiten und Druckabfälle der beiden einzelnen Phasen durch geeignete Dimensionierung aufeinander abgestimmt wurden.

¹¹ *Anmerkung:* Für die Voraussage, ob ein Laminarstrom oder ein Pfropfenstrom vorliegt, wurde eine dimensionslose Strömungs-Kennzahl definiert, die Reynolds-Zahl (Re) heißt.

3 Relevante Charakterisierungsmethoden:

3.1 Mikroskopie und Elektronenmikroskopie

Der wichtigste Sinn des Menschen bei der Wahrnehmung seiner Umwelt ist das Auge. Da es Objekte unterhalb des Millimeterbereichs nicht mehr auflösen kann, wurden Mikroskope zu ihrer vergrößerten Abbildung entwickelt. Doch auch Mikroskope haben eine physikalische Auflösungsgrenze, die maßgeblich durch die Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes bestimmt ist. Das Auflösungsvermögen d ist durch die Formel von Abbé berechenbar:

$$d = \frac{0,61 * \lambda}{n * \sin(\frac{\alpha}{2})}$$

Hierbei sind α der Öffnungswinkel und n der Brechungsindex zwischen Objektiv und Probe. Durch Verwendung von kurzwelligem Röntgenlicht ist nach Abbé eine Auflösungsverbesserung von lediglich zwei Größenordnungen zu erwarten. Wesentlich kürzere Wellenlängen von 1 pm und dadurch noch erheblich bessere Auflösungen können durch Materiewellen, wie zum Beispiel Elektronenstrahlen, erreicht werden. Dabei wird der Welle-Teilchen-Dualismus bewegter Elektronen nach De Broglie für die Abbildung von Objekten durch Elektronenstrahlen (statt durch sichtbares Licht) ausgenutzt^[80]. Die Wellenlänge ist umgekehrt proportional zum Impuls p eines Teilchens.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m * v}$$

Es bezeichnen h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse und v die Geschwindigkeit des Teilchens. Während theoretisch auch andere Materiewellen für die Mikroskopie verwendet werden könnten, hat Ruska^[81], der Erfinder der Elektronenmikroskopie, Elektronen wegen ihrer leichten Erzeugbarkeit gewählt. Elektronen eignen sich auch, weil ihr Impuls einfach über die Beschleunigungsspannung geregelt werden kann und sie leicht über magnetische und elektrische Linsen fokussiert werden können. Die Elektronenmikroskopie erlaubt ein gegenüber der Lichtmikroskopie um den Faktor 1000 (theoretisch 10^6) verbessertes Auflösungsvermögen, so daß man damit heute sogar Gitterebenen von Kristallen sichtbar machen kann.

Möchte man die Oberfläche eines Objektes beobachten, so wird es von der Betrachtungsseite her bestrahlt, man spricht von Auflichtmikroskopie bzw. Raster-Elektronenmikroskopie (SEM). Bei letzterer wird ein Bildpunkt der Probe nach dem anderen durch einen in einem Raster geführten Elektronenstrahl aufgenommen. Bei relativ schwach absorbierenden Proben, die dazu meist sehr dünn sein müssen, kann ein Licht- / Elektronenstrahl die Probe durchdringen und man sieht dadurch den Kontrast des betrachteten Objekts im „Gegenlicht“ – man spricht von Durchlichtmikroskopie bzw. Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).

Der prinzipielle Aufbau ist für Durchlicht- und Transmissionselektronenmikroskope in Abbildung 5 dargestellt. Er ist für optische und Elektronenmikroskope sehr ähnlich. Jedoch wird die Glühlampe optischer Mikroskope bei Elektronenmikroskopen durch einen Elektronenstrahler mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 60 und 200 kV ersetzt, an die Stelle von Kondensor, Objektiv und Projektionslinsen treten elektrische und magnetische Linsen. Da Elektronenstrahlen nicht wie

sichtbares Licht direkt durch das Auge wahrgenommen werden können, müssen sie z.B. auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht werden.

Im Gegensatz zum Licht werden Elektronenstrahlen durch Stöße mit Luftmolekülen abgelenkt. Daher arbeitet man unter Hochvakuum. Während man bei der optischen Mikroskopie Kontraste im Absorptionsverhalten nach Lambert-Beer oder im Reflexions- und Streuverhalten durch unterschiedliche Brechungsindizes an Grenzflächen sieht, sind es Massendicke- und Elektronendichtedifferenzen, die Elektronen unterschiedlich streuen und so die Kontraste elektronenmikroskopischer Abbildungen hervorrufen.

Eine interessante Methode, mit Hilfe der Durchlichtmikroskopie das Vorhandensein von hochgeordneten, anisotropen Systemen, wie nicht-kubischen Kristallen zu detektieren ist die Kreuzpolarisationsmikroskopie: Die Polarisationssebene einfallenden Lichts wird in diesem Fall durch die Gitterebenen des Kristalls gedreht, was durch einen Analysator-Polarisator detektiert werden kann.

Für die Untersuchung der inneren Morphologie gummiartiger und damit schlecht schneidbarer Proben wird oft ein Gefrierbruch gemacht, bei dem das zu untersuchende Material durch flüssigen Stickstoff abgekühlt wird. Dadurch wird es spröde und lässt sich leicht unter Erhalt der Mikro- und Nanostruktur brechen, was speziell für die Rasterelektronenmikroskopie von Bedeutung ist. Reichen die Kontraste nicht aus, so kann für elektronenmikroskopische Aufnahmen eine – gelegentlich auch selektive – Bedampfung vorgenommen werden, wobei vorzugsweise Schwermetalle verwendet werden, da sie stark mit den Elektronenstrahlen wechselwirken.

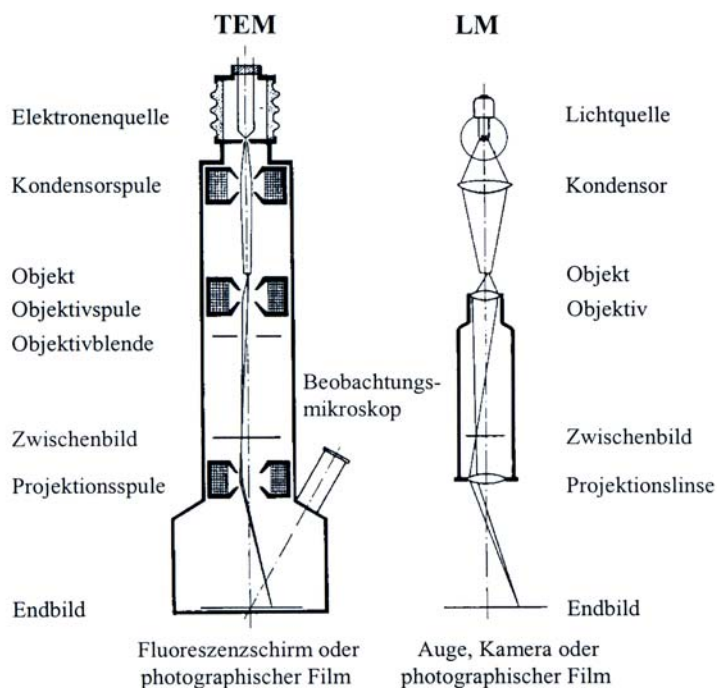


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und eines Durchlichtmikroskops (LM) im direkten Vergleich.

3.2 Gelpermeations-Chromatographie

Sollen Molekulargewichte von Polymermolekülen ermittelt werden, so ist die Volumenausschluss-Chromatographie (= Gelpermeations-Chromatographie – GPC) die Analysenmethode der Wahl^[82]. Wie in jeder chromatographischen Methode wird auch in der GPC die Eigenschaft genutzt, daß sich eine Substanz mit einer spezifischen Geschwindigkeit durch ein stationäres Bett bewegt, die von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften abhängig ist. Somit verlassen unterschiedliche Substanzen nach unterschiedlichen, charakteristischen Zeiten ein bestimmtes Bett einer definierten Länge – ein Substanzgemisch kann durch die GPC aufgetrennt werden. Diese Zeiten werden Remanenzzeiten genannt; sie können mit Hilfe von bekannten Standards zur Identifizierung der Komponenten eines bezüglich seiner möglichen Zusammensetzung bekannten Stoffgemisches genutzt werden. Als für diese Arbeit wichtige Stoffgemische kommen Mischungen von Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichts infrage. Die zeitlich aufgelöste Detektion der Substanzen am Kolonnenausgang kann durch physikalische Methoden, wie die Messung der UV-Absorption oder des Brechungsindex, aber auch des Lichtstreuerverhaltens erfolgen. Quantitative Aussagen über die Zusammensetzung eines Gemischs sind durch die Integration der Signalintensität über die Zeit und den Vergleich mit einer Kalibriermessung möglich.

Bei der Gelpermeations-Chromatographie wird als Bett eine mit einem Gel gefüllte Kolonne verwendet, das über Poren definierter Größe und Größenverteilung verfügt. Diese Kolonne wird von einem geeigneten Lösemittel, dem Eluenten, gleichmäßig durchflossen, in den in Form einer Stoßmarkierung die Probe eingespritzt wird. In die Poren des Gels können nun gelöste Probenmoleküle in Abhängigkeit von ihrer physikalischen Größe hineindiffundieren und dort eine gewisse Zeit verweilen. Dadurch verlängert sich die Remanenzzeit solcher Moleküle. Für größere Moleküle ist die Wahrscheinlichkeit geringer als für kleinere, daß sie in den Poren verweilen, denn sie können nur in die größten Poren hineindiffundieren. Die obere Grenze des Auflösungsvermögens einer GPC-Kolonne wird als Volumenausschlussgrenze bezeichnet und ist dann erreicht, wenn die zu trennenden Moleküle so groß sind, daß sie in keine der Poren mehr passen und dadurch auf direktem Wege mit dem Eluenten durch die Kolonne gespült werden. Größenunterschiede können oberhalb der Ausschlussgrenze nicht mehr detektiert werden. Für die Bestimmung von Polymer-Molekulargewichten werden dem Volumen von im Eluenten gelösten Polymermolekülen über eine Kalibrierkurve Molekulargewichte zugeordnet. Als Eluent kommen solche Lösungsmittel infrage, die sich in ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche des Gelbettes der Kolonne nicht von dem Polymer unterscheiden, dessen Molekulargewicht bestimmt werden soll.

Dabei ist es wichtig, daß der Standard und die Probe vergleichbar sind – würde z.B. ein linearer Polymerstandard verwendet, so würde man bei hochverzweigten Proben durch den relativ geringeren Volumenbedarf zu kleine Ergebnisse für das Molekulargewicht erhalten. Aussagen über die Form der gelösten Polymermoleküle und dadurch über den Verzweigungsgrad eines Polymers können nur mit Hilfe der aufwendigeren statischen Lichtstreuung erhalten werden.

Die Ergebnisse einer Gelpermeations-Chromatographie werden üblicherweise als Elugramme ausgegeben. Dabei trägt man die Signalintensität in Abhängigkeit vom durch die Kolonne geförderten Volumen auf, das über die Strömungsgeschwindigkeit mit der Remanenzzeit verknüpft

ist. Je kleiner das geförderte Volumen ist, desto kürzer ist die Remanenzzeit und desto größer ist das Polymermolekül. Das Ausschlussvolumen erscheint bei sehr kleinen Volumina im Elugramm auf der linken Seite (siehe Abbildung 6, links). Mit Hilfe der Kalibrierkurve kann das Elugramm in eine Molekulargewichtsverteilungskurve (relative Intensität in Abhängigkeit vom Molekulargewicht) umgewandelt werden, die spiegelverkehrt zum Elugramm und für große Molekulargewichte bei kleinerer Intensität in die Breite gezogen erscheint: Das Ausschlussvolumen liegt hier wiederum auf der Seite großer Molekulargewichte (rechts).

In osmotischen Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung kann nur das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts eines Polymers ermittelt werden, mit Lichtstreuungsmethoden und Ultrazentrifugation über den Gyrationsradius nur das Gewichtsmittel M_w . Da die GPC jedes einzelne Molekül detektiert, bietet sie diesen Verfahren gegenüber den Vorteil, sowohl das Zahlen- als auch das Gewichtsmittel errechnen zu können. Sie bietet zudem die Möglichkeit, polymodale Molmassenverteilungen aufzulösen und ihre relativen Mengen zu bestimmen. Damit erhält man wertvolle Informationen über den Ablauf der Reaktion.

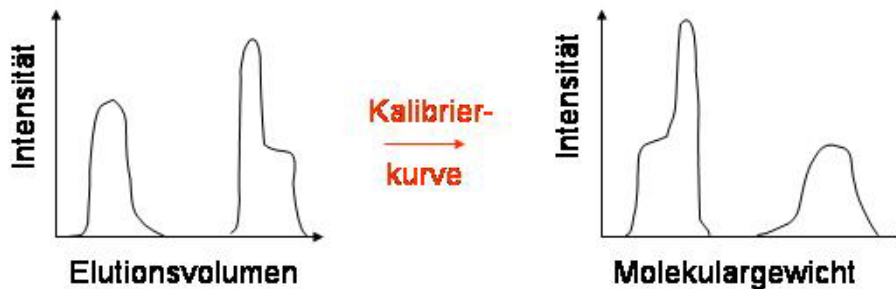


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Ergebnisse einer GPC-Messung. Man erhält Elugramme (links), die bei Verwendung einer Kalibrierkurve in Molmassenverteilungen (rechts) umgewandelt werden können. Bei kleinen Elutionsvolumina erscheinen große Molekulargewichte.

3.3 Dielektrische Spektroskopie

Die breitbandige dielektrische Spektroskopie deckt mit einem Frequenzbereich von 10^{-6} bis 10^{12} Hz den niederfrequenten Bereich der elektromagnetischen Absorptionsspektroskopie ab (im Vergleich zur UV-Vis und IR Spektroskopie)^[83], der in der Chemie ungebräuchlich ist, da die Energie solcher Strahlung nicht ausreicht, um Informationen über den Aufbau von Molekülen durch die Anregung von Molekülschwingungen und elektronischen Zuständen zu erhalten. Sie ist stattdessen für die Messung dipolarer Relaxationsvorgänge durch die Reorientierung polarer Moleküle und für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Bewegung von Ladungsträgern geeignet. Wegen der enormen Bandbreite von 18 Größenordnungen und daraus resultierender technischer Probleme ist der Frequenzbereich der dielektrischen Spektroskopie lückenlos erst seit relativ kurzer Zeit und nur durch die Anwendungen mehrerer unterschiedlicher Techniken zugänglich. Als physikalische Größe wird darin die (komplexe) dielektrische Konstante bestimmt. Zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden können dabei unterschieden werden: die „time-domain“ Spektroskopie und die „frequency-domain“ Spektroskopie.

3.3.1 Die Time-Domain-Spektroskopie

In der „time-domain“ Spektroskopie werden zeitlich aufgelöst die auf einen plötzlichen Sprung der elektrischen Feldstärke folgenden Polarisierungsströme als Gleichströme gemessen^[84]. Man bevorzugt die Messung von Depolarisierungsströmen durch die Neuorientierung polarer Probenmoleküle bei Abschalten des Feldes, wenn die Probe als geladenes Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten platziert ist. Dadurch können keine durch die Probenleitfähigkeit bedingten Ströme stören. Die durch das veränderte äußere Feld hervorgerufene Änderung der Probenpolarisation wird Relaxation genannt und ist durch eine charakteristische Relaxationszeit gekennzeichnet. Setzt sich die Polarisation aus unterschiedlichen Teilpolarisationen zusammen, so kann es zur Überlagerung der einzelnen Relaxationsprozesse und der dazugehörigen Ströme nach den jeweils charakteristischen Relaxationszeiten kommen. Aus der Messung des zeitabhängigen Polarisierungssummenstroms erhält man zunächst eine zeitabhängige dielektrische Konstante $\varepsilon(t)$, aus der durch Fourier-Transformation die gesuchte frequenzabhängige, komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega)$ berechnet werden kann.

Die Methoden der time-domain Spektroskopie erlauben verhältnismäßig kurze Messzeiten in einem breiten Anwendungsbereich von 10^{-6} bis 10^{10} Hz, allerdings bei eingeschränkter Präzision der Messung. Die Auswertung sowohl direkter als auch reflektometrischer Messungen (s.u.) ist mit ihrer Hilfe möglich.

3.3.2 Die Frequency-Domain-Spektroskopie

In der „frequency-domain“ Spektroskopie werden dagegen durch Veränderung der anregenden Wellenlänge sukzessiv die jeweiligen komplexen Dielektrizitätszahlen bestimmt. Dazu gibt es in Abhängigkeit von der Messfrequenz unterschiedliche Möglichkeiten:

1.) Direkte Impedanzmessung im Plattenkondensator bei Frequenzen bis 10 MHz:

Wird eine Probe als Dielektrikum in einem Plattenkondensator einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, so erlaubt die Fourier'sche Korrelationsanalyse^[85] eine sehr präzise Bestimmung der komplexen Kondensatorimpedanz, aus der über die Apparatekonstanten die komplexe dielektrische Konstante der Probe ermittelt werden kann. Die Impedanzberechnung erfolgt in der Korrelationsanalyse durch „Vergleich“ einer Anregungswechselspannung mit einer Antwortwechselspannung. Letztere kann aus den Polarisationsströmen der Probe mittels eines ohmschen Widerstands – oder besser eines dielektrischen Konverters – erzeugt werden. In der Analyse werden beide Wechselspannungen als komplexe Zahlen betrachtet, die aus einem reellen (in-Phase) Teil und einem imaginären (90° Phasenverschiebung) Teil ihrer harmonischen Basiswelle zusammengesetzt sind. Durch Erfassung mehrerer Perioden kann das Signal / Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden. Die Korrelationsanalyse kann durch analoge Bauteile oder numerische Verarbeitung digitalisierter Signale erfolgen. Solche Bauteile können „frequency-response analyzer“ oder „lock-in amplifier“ sein.

Die komplexe Impedanz kann alternativ durch eine Wechselspannungs-Impedanzbrücke ermittelt werden, indem eine bekannte Wechselspannung so lange verändert wird, bis über eine Brückenschaltung zur Probenantwortwechselspannung kein Strom mehr fließt. Dieses Verfahren benötigt weniger Messzeit und funktioniert bis 10 MHz.

Bei sehr niedrigen Frequenzen werden die Signalströme so klein, daß sogar die Piezoelektrizität durch Kabeldeformation die Messung stört. Daher wurden zur Vermeidung von Kabeln Messköpfe entwickelt, in denen die Analysatoren bereits integriert sind.

Probleme der Hochfrequenztechnik treten generell bei Frequenzen oberhalb von 1 MHz auf. Auch in Coaxial-Kabeln¹² treten dann parasitäre Induktivitäten auf, die die Probenimpedanz überdecken. Bei Frequenzen oberhalb 30 MHz machen stehende Wellen im Leiter die direkte Messung der Impedanz unmöglich. Zudem nehmen Plattenkondensatoren für Frequenzen oberhalb 1 GHz schwierig zu realisierende Dimensionen an, da für hinreichend kleine Kapazitäten ihr Durchmesser und Abstand immer kleiner werden müssen. Für diesen Fall sind reflektometrische Methoden entwickelt worden.

2.) Reflektometrische Impedanzmessung für Frequenzen im Mikrowellenbereich zwischen 1 MHz und 10 GHz^[86, 87]:

Bei diesen Methoden wird statt eines normalen Plattenkondensators die Probenkapazität am Ende eines Präzisions-Koaxialkabels angeordnet, dessen frequenzabhängige Impedanz genau bekannt sein muß. Die vom Koaxialkabel ausgesandten Mikrowellen werden von der Probe reflektiert und im selben Kabel als Signal empfangen. Daher müssen durch das Sendesignal und Empfangssignal durch eine geeignete elektronische Schaltung („bidirectional coupler“) voneinander getrennt werden. Sie werden dann nach ihrer Amplitude und Phase analysiert, um schließlich die komplexe Probenimpedanz und damit die komplexe Dielektrizitätskonstante über den sog. komplexen Reflexionsfaktor zu berechnen. Für noch größere Frequenzen zwischen 1 GHz und 100 GHz wird zusätzlich zum reflektierten auch das transmittierte Signal nach seiner Phase und Amplitude durch die sog. Netzwerkanalyse verarbeitet.

3.) Quasi-optische Methoden^[88, 89]:

Bei noch größeren Frequenzen von 10^{10} bis 10^{12} Hz kann die komplexe dielektrische Konstante in quasi-optischen Messapparaturen ermittelt werden. Dabei werden Linsen aus Teflon zur Fokussierung der elektromagnetischen Wellen verwendet. Die Detektion der Strahlungsabsorption in der Probe kann mit einem Bolometer (Messung der Aufheizung) erfolgen. Die Phasenverschiebung wird mit einem Mach-Zehnder-Interferometer gemessen. Erhebliche Probleme bereiten die großen Kohärenzlängen von Strahlung in diesem Wellenlängenbereich, die durch die Verwendung von Hohlraum-Meßzellen umgangen werden können, deren Abmessungen deutlich größer als die Wellenlänge sind^[90]: Durch Reflexionen an den Wänden und Phasenstörer können im zeitlichen Mittel homogene Felder erzeugt werden.

3.3.3 Das Meßergebnis

Generell ist bei frequency-domain-Methoden die Messpräzision besser als bei der time-domain-Spektroskopie. Das Ergebnis – die frequenzabhängige komplexe dielektrische Konstante oder auch dielektrische Funktion – ist jedoch in beiden Fällen das gleiche. Werden zu seiner Darstellung der Real- und der Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Frequenz graphisch aufgetragen, so können Relaxationsprozesse mit den zugehörigen Relaxationszeiten leicht durch

¹² Anmerkung: Hohlleiter und Koaxialkabel werden in der Hochfrequenztechnik wegen des „Skin“-Effekts eingesetzt, der das Phänomen beschreibt, daß elektrischer Strom nur noch an der Oberfläche eines Leiters fließt.

Stufen in der Kurve des Realteils (ϵ') bzw. Peaks in der des Imaginärteils (ϵ'') erkannt werden. Eine typische komplexe dielektrische Funktion ist in Abbildung 7 aufgetragen^[83].

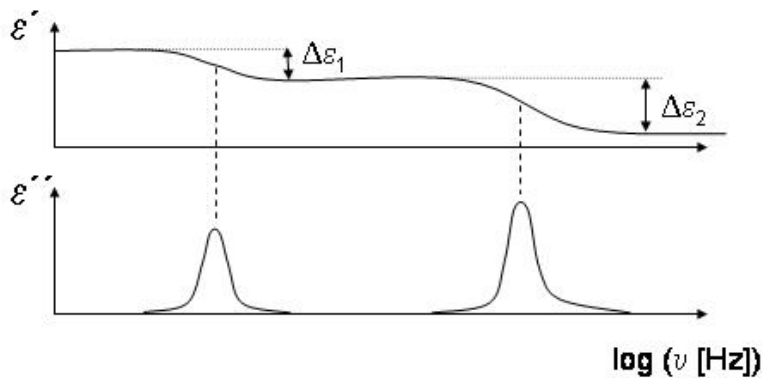


Abbildung 7: Darstellung des Realteils und des Imaginärteils einer typischen dielektrischen Funktion. Es sind zwei Relaxationsprozesse im dargestellten Frequenzbereich sichtbar. Die Frequenzachse ist logarithmisch skaliert.

Aus der Vielfalt von Analysetechniken der dielektrischen Spektroskopie muß die passende in Abhängigkeit von dem zu untersuchenden Material und dem interessierenden Frequenzbereich gewählt werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse sind zum Teil mit Hilfe eines Plattenkondensator-Aufbaus und zum Teil mit Hilfe eines Koaxial-Meßkopfes erhalten worden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 *Surviving Radical Polymerization:*

4.1.1 Eine Einführung aus Sicht der Industrie

4.1.1.1 Die freie radikalische Polymerisation – Realität und Wünsche

50 % der Polymere^[4] werden mit Hilfe der freien radikalischen Polymerisation hergestellt. Allen Herstellungsverfahren – ob Bulk-, Lösungs- oder Heterophasenpolymerisation – ist gemein, daß während der gesamten Polymerisationsdauer bis zum vollständigen Umsatz Radikale freigesetzt werden müssen. Dies bedeutet, daß im Falle thermischer Initiation das Reaktionssystem über lange Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden, im Falle von Photoinitiation dauerhaft Licht eingestrahlt werden muß. Beides verursacht nicht nur Energiekosten sondern senkt darüber hinaus wegen der großen Dauer die ökonomisch bedeutsame Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors. Die Notwendigkeit kontinuierlicher Radikalerzeugung ergibt sich vor allem aus der steten Rekombination von Radikalen, obgleich prinzipiell eine Kettenreaktion vorliegt, bei der – unter Ausschluß von Rekombination und Termination – ein Radikal eine beliebig große Anzahl von Monomereinheiten zu Polymermolekülen umsetzen könnte. In konventionellen Polymerisationsverfahren kann Termination durch Verunreinigungen nur durch eine sehr gute und zugleich sehr teure Reinheit des Systems vermieden werden, Rekombination nur durch das Arbeiten mit sehr wenigen Radikalen und dadurch überaus langen Reaktionszeiten. Beide Bedingungen sind Ausschlusskriterien für die Massenproduktion von Polymeren. Im Folgenden wird eine neuartige Methode beschrieben, die diese Problematik für die industrielle Anwendung zu lösen verspricht: Die Polymerisation mit überlebenden Radikalen (Surviving Radical Polymerization).

4.1.1.2 Mikrowellen in der Heterophasenpolymerisation

4.1.1.2.1 Zielvorgaben der Industrie für neue Produktionsverfahren

Bei der Bewertung eines industriellen Produktionsverfahrens sind zwei Fragestellungen wichtig: Wie kann bei minimalem Raumbedarf, innerhalb kürzester Zeit möglichst viel Produkt hergestellt werden? (Raum-Zeit-Ausbeute) Und: Wie flexibel kann der Prozeß an veränderte Bedürfnisse angepasst werden?

Für die Herstellung von Massenprodukten bietet die kontinuierliche Prozessführung durch bessere Raum-Zeit-Ausbeuten deutliche Vorteile gegenüber dem Satzbetrieb:

- Rüstzeiten und der mit der Vor- und Nachbereitung einer Produktcharge verbundene Arbeitsaufwand entfallen.
- Die Produktion erfolgt im stationären Zustand. Dadurch treten keine Qualitätsunterschiede zwischen einzelnen Chargen auf.
- Der Betrieb an 365 Tagen im Jahr und 24 h am Tag ermöglicht die Herstellung großer Produktmengen bei moderatem Platzbedarf.

Die großtechnische Produktion von Polymerlatizes erfolgt wegen der Erfordernisse der dafür überwiegend eingesetzten Emulsionspolymerisation dennoch vielfach im Satz- oder

halbkontinuierlichen Betrieb¹³. Die Verbesserung ihrer Raum-Zeit-Ausbeute stellt den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar.

4.1.1.2.2 Vorteile der Heizung im Mikrowellenofen

Eine Kombination der Heterophasenpolymerisation mit einer Mikrowellenheizung erscheint aufgrund unterschiedlicher verfahrenstechnischer Vorteile sinnvoll:

- Eine sehr schnelle Heizung zur Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute ist möglich.
- Da die Heizung durch Strahlungsabsorption und nicht durch Wärmeleitung erfolgt, ist eine homogene Heizung des Reaktionsmediums möglich, was besonders bei großen Aufheizgeschwindigkeiten wichtig ist.
- Die Aufheizprozedur kann präzise gesteuert werden, wodurch die Radikalerzeugung kontrolliert werden kann. Das zeitliche Temperaturprofil ist überdies leicht veränderbar.

4.1.1.2.3 Vorteile der Heterophasenpolymerisation:

Polymerlatizes werden überwiegend in freier radikalischer Polymerisation hergestellt, da diese preiswert und einfach zu realisieren sind und andere Verfahren oft an der Existenz der kontinuierlichen Wasserphase scheitern. Der Zeitbedarf radikalischer Polymerisationen richtet sich nach der Zahl der aktiven Radikale. In Substanz- und Lösungspolymerisationen führt der Kettenabbruch durch große Radikalkonzentrationen zu Polymeren kleiner Molekulargewichte¹⁴. In Heterophasensystemen liegen die Radikale jedoch an zahllosen Reaktionsorten segregiert vor (Tröpfchen bei der Miniemulsionspolymerisation, Partikel bei der Emulsionspolymerisation). Sie können somit nicht rekombinieren und es können größere Molekulargewichte in der gleichen Reaktionszeit erhalten werden. Das Produkt zeichnet sich durch größere Zugfestigkeit und Formstabilität aus. Verfahrenstechnisch bedeutsam sind die auch bei hohem Polymergehalt kleinen Produktviskositäten und die Nutzung der Wärmekapazität der kontinuierlichen Phase zur Vermeidung von Überhitzungen infolge der Reaktionsenthalpie.

4.1.1.2.4 Vorteile der Verwendung von Miniemulsionen in Kombination mit Mikrowellen

Um die Vorteile der schnellen Mikrowellenheizung tatsächlich nutzen zu können, muß sie mit einem System kombiniert werden, das durch seinen Reaktionsmechanismus in der Lage ist, ausreichend schnell reagieren zu können. Bei der ab-initio Emulsionspolymerisation¹⁵ ist dies nicht der Fall: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier nicht die durch Temperaturänderung steuerbare Radikalerzeugung, sondern die Nukleierung (siehe Abbildung 8). Erst dann kann durch Diffusion des Monomers zum Reaktionsort das Polymerpartikel anwachsen.

¹³ *Anmerkung:* PVC und Kaltkautschuk werden industriell in kontinuierlichen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt. Fast alle anderen Polymere (z. B. Polystyrol) werden in Batch- bzw. Semibatch-Verfahren erzeugt.

¹⁴ *Anmerkung:* Bei der in dieser Arbeit untersuchten Polymerisation von Styrol erfolgt der Kettenabbruch fast ausschließlich durch Rekombination; die Disproportionierung kann vernachlässigt werden. Deshalb wird im Folgenden der Begriff der „Rekombination“ anstelle des allgemeineren „Kettenabbruchs“ verwendet.

¹⁵ *Anmerkung:* Mikrowellen-induzierte Emulsionspolymerisationen wurden von Correa et al.[91] (R. Correa, G. Gonzalez, V. Dougar, *Polymer* **1998**, 39, 1471.) und von Palacios und Valverde[92] (J. Palacios, C. Valverde, *New Polymeric Materials* **1996**, 5, 93.) untersucht. In beiden Fällen wurde KPS als Initiator eingesetzt. Sie stellten um den Faktor 70 kürzere Reaktionszeiten bzw. 26 mal größere Wachstumsgeschwindigkeiten fest. Palacios et al. untersuchten die Molmassen fanden in den Mikrowellenexperimenten der konventionellen Polymerisation vergleichbare Polymere.

Bei der Miniemulsionspolymerisation hingegen müssen durch thermischen Zerfall erzeugte Radikale lediglich in ein Monomertropfen eintreten, das sie dann 1:1 in ein Polymerpartikel umwandeln können. Man spricht vom Nanoreaktorkonzept (siehe Abbildung 8). In diesem Fall ist die Radikalproduktion selbst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polymerisation. Die Miniemulsionspolymerisation erscheint somit ein geeignetes System für die Kombination mit Mikrowellen zur schnellen Aufheizung des Reaktionsmediums zu sein.

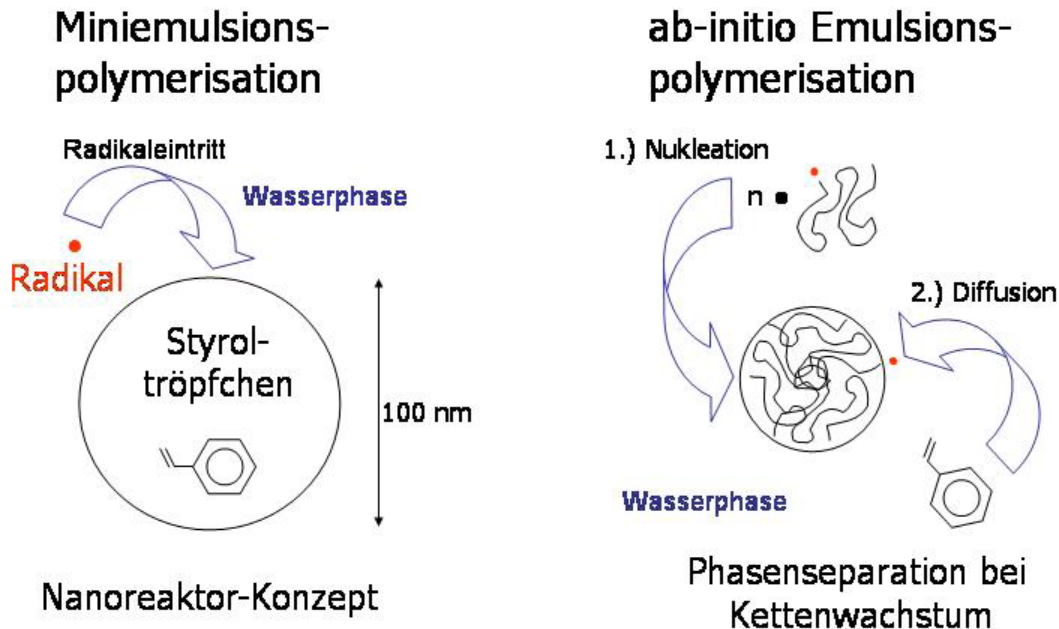


Abbildung 8: Schematischer Vergleich der Reaktionsmechanismen für Miniemulsions- und ab-initio Emulsionspolymerisation: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Miniemulsionspolymerisation ist der Radikaleintritt ins Monomertropfen, bei der ab-initio Emulsionspolymerisation die Nukleation der Partikel, die dann durch Monomerdiffusion durch die kontinuierliche Phase wachsen.

Überdies können Miniemulsionen als makroskopisch einphasiges System behandelt werden. Dies ermöglicht eine recht unproblematische kontinuierliche Prozessführung, die reproduzierbar ist, weil sie unerwünschte Entmischungen und nukleationsbedingte Oszillationen vermeidet und zudem mit einfachen Pumpen arbeitet. Die Miniemulsionspolymerisation soll für die Herstellung von Latizes eingesetzt werden, die bislang industriell in diskontinuierlichen Verfahren der Emulsionspolymerisation erzeugt werden. Die kontinuierliche Miniemulsionspolymerisation wurde bereits in Rührkesselkaskaden ausgeführt^[93], doch es gibt noch großen Forschungsbedarf auf diesem Gebiet.

4.1.1.3 Die Herstellung eines Latex durch Miniemulsionspolymerisation in der Mikrowelle

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden stets mit direkten Styrol-in-Wasser-Miniemulsionen ausgeführt, die als Modellsystem der Miniemulsionspolymerisation gelten und das bestuntersuchte System dieses Polymerisationsverfahrens sind. Die wesentlichen Verfahrensschritte von der Herstellung der Miniemulsion bis zur Verwendung im Mikrowellenreaktor sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Die Produkte wurden systematisch durch Gravimetrie nach ihrem Umsatz und mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) nach ihrer Molmassenverteilung charakterisiert.

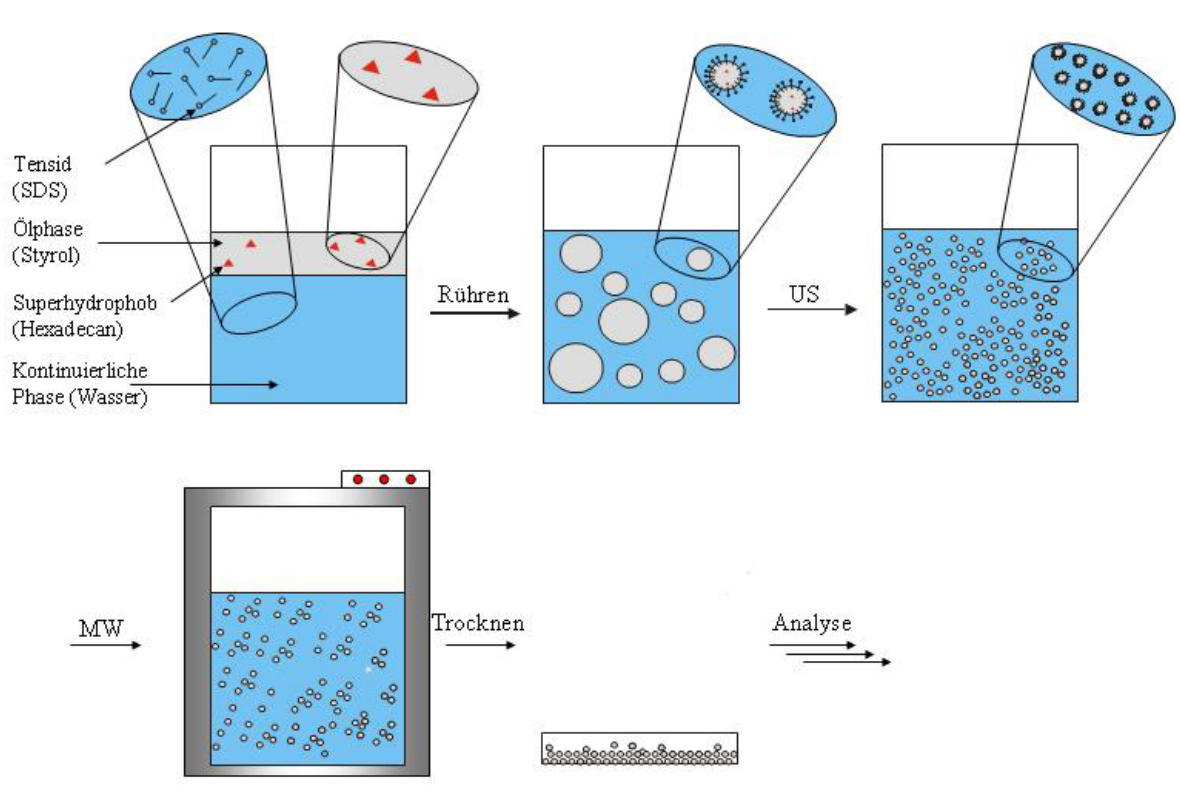


Abbildung 9: Schematische Darstellung der für die Versuche dieses Abschnitts ausgeführten Verfahrensschritte

4.1.2 Ungewöhnliche Molekulargewichte und schneller Umsatz in der mikrowelleninduzierten Miniemulsionspolymerisation

4.1.2.1 Erläuterung zur Darstellung der Ergebnisse

In dieser Arbeit sind die Molmassenverteilungen in den polymeren Produkten von entscheidender Bedeutung. Sie werden aus den sog. Elugrammen der Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Um Unterschiede zwischen unterschiedlichen Experimenten und die Entwicklung der Molmassenverteilungen im Verlauf eines Versuches darzustellen, wird eine nach Umsatz gewichtete Darstellung der Elugramme gewählt. Dadurch ist es direkt möglich, z. B. den Zuwachs eines Polymers beliebiger Molmasse im Verlauf einer Polymerisation zu verfolgen: Die mit dem Elutionsvolumen verknüpfte Molmasse eines Polymers ist auf der Abszisse aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß große Molekulargewichte bei kleinen Elutionsvolumina – also links auf der Kurve – aufgetragen sind, während kleinere Molekulargewichte bei größeren Elutionsvolumina erscheinen. Die relative Menge an Polymer einer bestimmten Molmasse wird an der Ordinate abgelesen. So kann beispielsweise leicht festgestellt werden, bei welcher Molmasse ein besonders großer Zuwachs an Polymer im Verlauf einer Polymerisationsreaktion erfolgte. Dadurch lassen sich letztlich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polymerbildung ziehen.

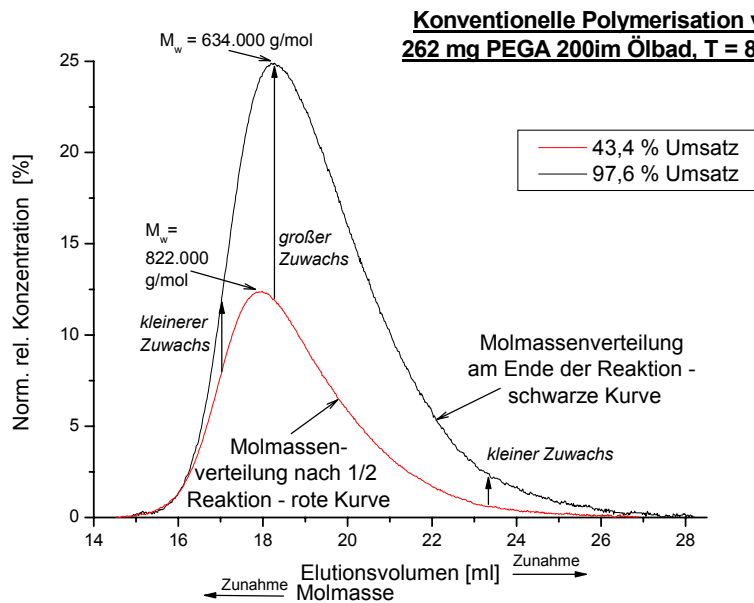


Diagramm 1: Beispiel eines umsatzgewichteten Elugramms zur Molmassenentwicklung bei der Polymerisation einer Styrol-in-Wasser Miniemulsion im Ölbad bei 83 °C, Initiator: PEGA 200. Man sieht, daß sich bei höheren Umsätzen vor allem Polymer etwas geringerer Molmasse bildet: Das mittlere M_w sinkt von über 800.000 g / mol auf unter 650.000 g / mol.

Mathematisch wird für diese Darstellung zunächst die Fläche unter der Kurve des Elugramms einer Probe bestimmten Umsatzes normiert, indem jeder Funktionswert durch das Integral dividiert wird. Anschließend wird jeder Funktionswert mit dem Wert des Netto-Gesamtumsatzes multipliziert. So können die Werte eines Elugramm nach dem jeweiligen Umsatz gewichtet dargestellt werden. Beispielhaft ist in Diagramm 1 ein umsatzgewichtetes Elugramm mit Hinweisen zu seiner Deutung dargestellt.

4.1.2.2 Gepulste Polymerisation

4.1.2.2.1 Überlegungen zur Untersuchung mikrowellenspezifischer Effekte

Unterscheidet sich der Ablauf einer chemischen Reaktion im Mikrowellenofen von dem bei herkömmlichen Heizverfahren beobachteten, so spricht man von einem Mikrowelleneffekt. Prinzipiell können zwei Klassen von Effekten unterschieden werden:

- Effekte, die durch spezifische Anregung der Rotationszustände in Molekülen die chemischen Reaktionen begünstigen.
- Effekte, die lediglich auf die besondere Temperaturbehandlung durch Mikrowellen zurückzuführen sind, z.B. auf große Aufheizgeschwindigkeiten^[63].

In beiden Fällen ist der größte Effekt zum Zeitpunkt größter Mikrowellenintensität, also während der Aufheizprozedur, zu erwarten. Zwar kann die Probe danach weiterhin mit Mikrowellen bestrahlt werden, jedoch lediglich zum Aufrechterhalten einer Maximaltemperatur, die durch den Siedepunkt der verwendeten Flüssigkeiten vorgegeben ist. Verändertes Reaktionsverhalten wird in diesem Fall allenfalls für Mikrowelleneffekte des ersten Typs erwartet, da die Temperaturbehandlung zu diesem

Zeitpunkt mit der konventionell geheizter Prozesse identisch ist. Auf diese Weise kann zugleich zwischen den beiden Mikrowelleneffekt-Typen unterschieden werden.

Da jedoch noch keine Erfahrungen mit Miniemulsionspolymerisation in Mikrowellengeräten vorlagen, mußte zunächst ermittelt werden, ob die Reaktion wie bei Verwendung konventioneller Heizung abläuft oder ob sich eine Veränderung und womöglich eine Verbesserung durch einen Mikrowelleneffekt ergibt. Dazu wurde versucht, die Mikrowelleneffekte zu maximieren und die thermischen Effekte zu minimieren, indem Miniemulsionen mit hohen Mikrowellenleistungen aufgeheizt, aber nur möglichst kurz den Bedingungen der herkömmlichen thermischen Polymerisation ausgesetzt werden, indem sie unmittelbar nach Erreichen der Maximaltemperatur in einem Eisbad schnell abgekühlt wurden.

In Abbildung 10 ist das Temperaturprofil einer Probe dargestellt, die drei Temperaturpulsen auf üblicherweise 90 °C ausgesetzt wird. Unter Temperaturpuls wird im Folgenden die Zeitdauer des Aufheizens, Verweilens und Abkühlens bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Initiators verstanden.

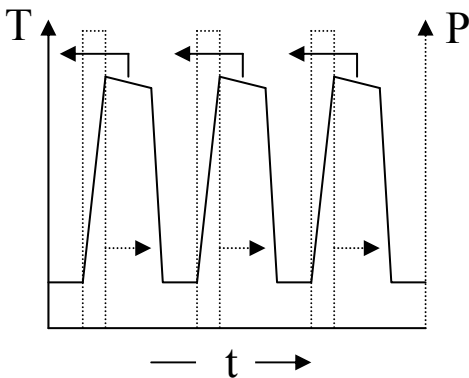


Abbildung 10: Schematisches Temperaturprofil einer Probe, die mit großer Leistung in der Mikrowelle erhitzt und anschließend in einem Eisbad abgekühlt wird. So kann der Einfluß von potentiellen Mikrowelleneffekten auf den Reaktionsverlauf maximiert, der von thermischen Effekten minimiert werden.

4.1.2.2 Versuche im Satzbetrieb als Modell für die kontinuierliche Prozessführung

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Versuche ist im Satzbetrieb durchgeführt worden, da man hier mit deutlich weniger Probenmenge auskommt. Die so ermittelten Ergebnisse sind unmittelbar auf kontinuierlich durchgeführte Prozesse übertragbar: Das zeitliche Temperaturprofil eines Volumenelements in einem ideal gerührten Satzreaktor ist identisch mit dem eines geeignet ausgelegten idealen Strömungsrohres (plug flow tube reactor – PFTR). Während im Satzreaktor die Temperatur zu einer gegebenen Zeit für alle Volumenelemente gleich ist und sich über die Aufheizzeit ändert, ändert sie sich im PFTR mit dem Ort – und über die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls mit der Zeit. Abbildung 11 verdeutlicht dies. Die Gültigkeit dieses Konzeptes wird durch Versuche im speziell entwickelten kontinuierlichen Mikrowellenreaktor nachgewiesen (s. u.).

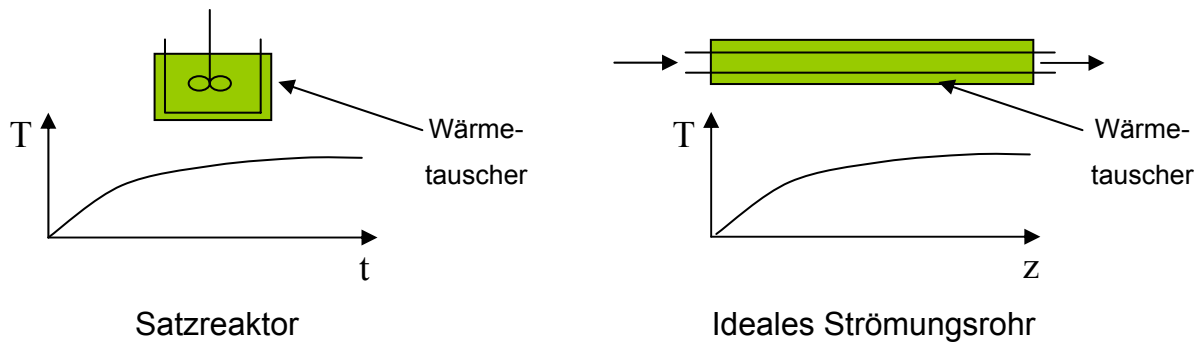


Abbildung 11: Die Zeit im Satzreaktor entspricht dem Ort im idealen Strömungsrohr. Da das zeitliche Temperaturprofil für das einzelne Volumenelement gleich ist, können die Ergebnisse satzweiser Experimente als Modell für Reaktionen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren verwendet werden.

4.1.2.3 Blindversuche

Zunächst wurden Blindversuche mit Styrol-Miniemulsionen ohne den Zusatz eines Initiators ausgeführt. Auch nach fünf Temperaturpulsen¹⁶ auf 90 °C bei 1000 W Mikrowellenleistung (Maximalwert) konnte kein Umsatz zu Polymer nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß keine der Komponenten unter dem Einfluß von Mikrowellenstrahlung Radikale erzeugt. Überdies werden dadurch die Abwesenheit sehr starker, lokaler Überhitzungen sowie eine hinreichende Reinheit des Systems nachgewiesen.

4.1.2.4 Verwendung unterschiedlicher Initiatoren

Beim Einsatz von Mikrowellenöfen können auch in Abwesenheit spezieller Mikrowelleneffekte durch die beschleunigte Erhitzung gegenüber Verfahren mit konventioneller Heizung deutlich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Sollte es jedoch gelingen, Initiatormoleküle durch spezifische Anregungsprozesse zu Radikalen zu zerschlagen, so wären zusätzlich große Einsparungen beim Energiebedarf für die Polymerisation möglich. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Initiatoren in der mikrowelleninduzierten Miniemulsionspolymerisation getestet.

4.1.2.4.1 Wahl der Radikalinitiatoren

Zwei Kriterien sind für die Wahl geeigneter Initiatoren ausschlaggebend:

- Die mögliche Wechselwirkung mit der Mikrowellenstrahlung durch die Polarität der zu spaltenden Bindung. Symmetrische Moleküle sind mikrowelleninaktiv.
- Der Aufenthaltsort innerhalb der Emulsion durch ihren hydrophilen, amphiphilen oder hydrophoben Charakter.

Gemäß dieser Kriterien sind die sieben in dieser Arbeit eingesetzten Radikalinitiatoren in Tabelle 2 zusammengefasst.

¹⁶ Anmerkung: Dauer des Aufheizens auf 90 °C: 15 s; Dauer der Temperaturpulse: ca. 1 min. bei >80 °C.

Initiator	Spaltbare Bindung	Bindungs-symmetrie	Hydrophilizität	therm. Zerfall (10h-Halbwert)
KPS	S-O-O-S	Ja	Hydrophil	< 75 °C
Bis (α,α -dimethylbenzyl)peroxid	C-O-O-C	Ja	Hydrophob	> 100 °C
tert-Butylperbenzoat	C-O-O-C	Nein	Hydrophob	> 100 °C
3-Chloroperoxybenzoesäure	C-O-OH	Nein	Amphiphil	> 100 °C
V 59	C-N=N-C	Ja	Hydrophob	< 70 °C
AIBN	C-N=N-C	Ja	Amphiphil	< 70 °C
PEGA 200	C-N=N-C	Ja	Amphiphil	< 70 °C

Tabelle 2: Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten Radikalinitiatoren. Durch die Polarität unsymmetrischer Bindungen besteht die Möglichkeit einer Wechselwirkung mit dem Mikrowellenfeld, bei amphiphilen Initiatoren ist die Rekombination unmittelbar nach der Radikalfreisetzung am wenigsten wahrscheinlich, bei niedrigen Zerfallstemperaturen ist die herkömmliche Radikalerzeugung am effizientesten.

Bis (α,α -dimethylbenzyl)peroxid und tert-Butylperbenzoat sind organische Initiatoren, deren O-O-Bindung erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C brechen kann. Beide sind lipophil und zerfallen unter Bildung hydrophober Radikale, die im Styroltröpfchen ihrer Erzeugung verbleiben; sie sind darin gleichsam gefangen („Käfig-Effekt“ oder „cage-effect“ des Tropfens). Bei Tröpfchen von ungefähr 100 nm Durchmesser ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit der beiden Radikale bei Weitem größer als eine wirksame Polymerisation. Dieser Effekt ist als „on-off“-Effekt oder „null-eins“-Gesetz („zero-one-law“) bekannt, der aussagt, daß ein Tröpfchen entweder null oder ein Radikal enthalten kann, nie jedoch mehr. Dies konnte auch experimentell in Miniemulsionen nachgewiesen werden^[51].

3-Chloroperoxybenzoesäure hingegen ist amphiphil und wird unter Bildung eines eher lipophilen Radikals zum Polymerisationsstart im Tröpfchen und eines sehr hydrophilen OH-Radikals zerfallen, das in die Wasserphase wandert. Dadurch kann effektiv die sofortige Rekombination von Radikalpaaren nach dem „null-eins“-Gesetz verhindert werden, eine größere Effizienz dieses Initiators kann erwartet werden.

tert-Butylperbenzoat und noch wesentlich stärker 3-Chloroperoxybenzoesäure sind asymmetrische Initiatoren, deren O-O-Bindung polarisiert ist. Eine spezifische Anregung durch Mikrowellenstrahlung und somit ein spezifischer Mikrowelleneffekt sind bei diesen Verbindungen am ehesten zu erwarten, insbesondere beim Hydroperoxid, das mit seiner O-H-Bindung dem Dipol des Wassers sehr ähnlich ist.

Kalium-Peroxodisulfat (KPS) setzt bereits bei niedrigeren Temperaturen Sulfatradikale frei. Da es keine polarisierte O-O-Bindung besitzt, ist eine spezifische Mikrowellenaktivität für dieses Molekül nicht zu erwarten. Nach dem klassischen Bild der Emulsionspolymerisation können die von KPS gebildeten Sulfatradikale aufgrund ihrer Hydrophilizität zunächst nicht in hydrophobe Bereiche des Systems eindringen. Dies ändert sich erst, wenn sie in der Wasserphase mit ungefähr sieben

Monomereinheiten reagiert haben^[94]. Es wurde nachgewiesen, daß dieses Bild auch in der Miniemulsionspolymerisation gilt^[51]. Das Radikalwachstum innerhalb der Wasserphase ist diffusionslimitiert und somit überaus langsam (für Styrol im Bereich von Minuten). Dieser Vorgang würde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Vorteile der schnellen Mikrowellenheizung zunichte machen. Bei großer Erhitzung der Probe in Temperaturpulsen muß überdies mit besonders starker Rekombination der Radikale in der Wasserphase gerechnet werden, die als Reaktion zweiter Ordnung vom Quadrat der Radikalkonzentration abhängt. Somit erscheint KPS eigentlich für die Kombination mit Mikrowellenheizung ungeeignet zu sein. Dennoch soll die Wirksamkeit dieses vielgenutzten Initiators exemplarisch für klassische, hydrophile Initiatorsysteme getestet werden. Auch die Azoinitiatoren 2, 2'-Azobis(2-methyl-butyronitril) (V 59), Azobisisobutyronitril AIBN und PEGA 200 (ein AIBN-Derivat mit durch eine Esterbindung verknüpften Ethylenoxid-Oligomeren^[95, 96]) sind symmetrisch und infolgedessen mikrowelleninaktiv. Alle drei Initiatoren haben eine 10-Stunden-Halbwertstemperatur von unter 70 °C und können somit – wie KPS auch – durch Temperaturpulse leicht Radikale freisetzen. Sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Hydrophilizität: Während V 59 – ebenso wie seine Radikale – hydrophob ist, sind AIBN und PEGA 200 amphiphil. Dadurch können AIBN und PEGA 200 ebenso wie 3-Chlorperoxybenzoesäure Radikalpärchen bilden, von denen eines ins Tröpfchen, das andere in die Wasserphase wandert, so daß eine sofortige Rekombination im Tröpfchenkäfig vermieden wird. AIBN- und PEGA 200-Radikale können durch ihren amphiphilen Charakter im Gegensatz zu den rein hydrophilen OH-Radikalen des Hydroperoxides jedoch aus der Wasserphase in ein anderes Styroltröpfchen eintreten. Falls dieses Tröpfchen noch kein Radikal enthält, können sie dort eine Polymerkette starten, andernfalls werden sie nach dem on-off-Effekt mit einem wachsenden Polymerradikal rekombinieren. Von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit eines Initiators in den geplanten Experimenten dürfte daher die Amphiphilie sowohl der Initiatormoleküle als auch ihrer Radikale sein: Zu hydrophile Radikale können nicht in Styroltröpfchen eintreten, während zu hydrophobe Radikale nicht die Möglichkeit haben, ihr Miniemulsionströpfchen zu verlassen. Unter diesem Gesichtspunkt ist erwähnenswert, daß PEGA 200 bei Temperaturerhöhung durch die Dehydratisierung seiner Oligoethylenoxid-Funktionalitäten hydrophober wird. In Abbildung 12 ist der erwartete Einfluß der Hydrophilizität des Initiators auf seine Effizienz zusammengefasst.

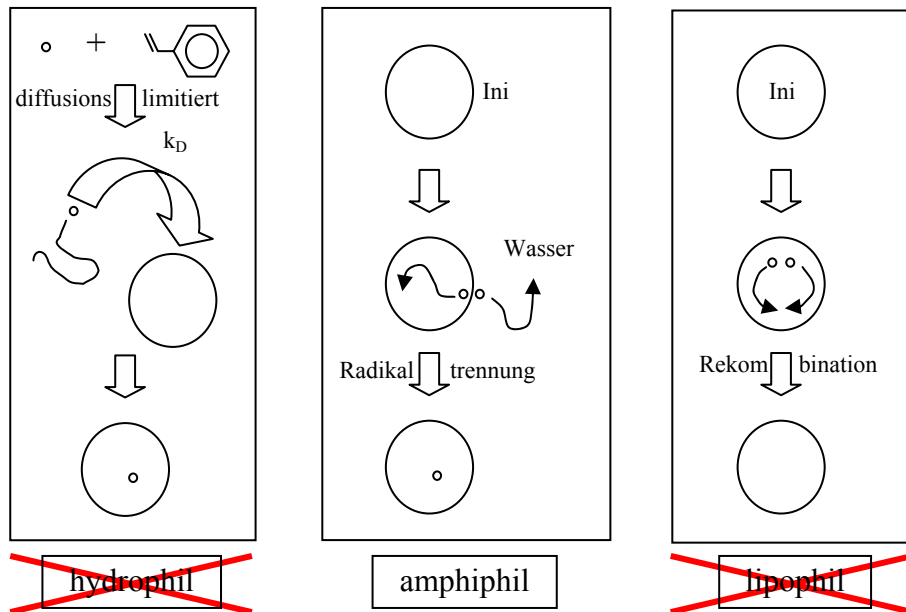


Abbildung 12: Voraussichtlicher Einfluß der Hydrophilizität eines Initiators auf seine Effizienz in gepulster, mikrowelleninduzierter Miniemulsionspolymerisation.

4.1.2.4.2 Experimentelle Ergebnisse

Die experimentell ermittelten Ergebnisse bei Verwendung der beschriebenen Radikalinitiatoren sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Bei den organischen Peroxiden Bis (α,α -dimethylbenzyl)peroxid und tert-Butylperbenzoat wurde auch nach acht Temperaturpulsen von 90 °C Maximaltemperatur kein nennenswerter Umsatz gemessen. Auch im Falle von 3-Chloroperoxybenzoesäure wurden weniger als 5 % Umsatz erhalten. Somit kann für alle drei Initiatoren ein spezifischer Mikrowelleneffekt bei der Spaltung der O-O-Bindung in direkten Miniemulsionen ausgeschlossen werden. Überdies waren offensichtlich die angewendeten Temperaturen zu niedrig für die Verwendung organischer Peroxidinitiatoren.

KPS zeigte eine im Vergleich zu PEGA 200 geringere Effizienz, wie aufgrund des Mechanismus zur Erzeugung von für den Eintritt in ein Styroltröpfchen ausreichend hydrophoben Oligomerradikalen zu erwarten war. Im Vergleich zu den Azoinitiatoren V59 sowie insbesondere zu AIBN und PEGA 200 ist die Molmasse deutlich geringer.

Auch für den hydrophoben Azoinitiator V59 wurden kleinere Umsätze als für seine amphiphilen Verwandten gefunden. Dies dürfte auf den „zero-one“-Gesetz im Tröpfchenkäfig zurückzuführen sein. Die Molmassen sind größer als bei KPS und kleiner als bei AIBN und PEGA 200, jedoch stark von der Initiatorkonzentration abhängig.

Die insgesamt größten Umsätze wurden in Versuchen mit AIBN und insbesondere mit PEGA 200 gefunden. Gerade bei PEGA sind diese Umsätze hervorragend, wenn man sich die Kürze der Temperaturpulse von jeweils nur 12 Sekunden, die das System oberhalb der 10-Stunden-Halbwertstempertur der Initiatoren verbleibt, vor Augen führt. Bei Verwendung von größeren Mengen Initiator wurde hierbei nicht weniger als 80 % Umsatz in kumulativen 48 s Temperaturpuls erhalten, was mithin als spezieller Mikrowelleneffekt mit großem praktischem Nutzen gewertet werden darf. Gleichzeitig waren sowohl bei AIBN als auch bei PEGA 200 die Gewichtsmittel der

Molekulargewichte des erzeugten Polymers überaus hoch, sogar deutlich höher als bei konventionellen Vergleichsexperimenten. Dazu zeigte sich für PEGA 200 eine erstaunlich kleine Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Initiatorkonzentration. Die genaue Untersuchung dieser Befunde wird im Folgenden eingehend behandelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit Hilfe von Mikrowellen in keinem der untersuchten Fälle eine maßgeblich verbesserte Radikalerzeugung durch eine spezifische, dipolare Anregung von polarisierten, spaltbaren Bindungen asymmetrischer Initiator-moleküle nachgewiesen werden konnte. Vielmehr richtete sich die Effektivität der verwendeten Radikalinitiatoren in erster Linie nach ihrer thermischen Labilität, die durch die 10-Stunden-Halbwertstemperatur charakterisiert ist. Ebenfalls von Bedeutung bei der mikrowellengepulsten Miniemulsionspolymerisation scheint auch die Amphiphilie des Initiators zu sein, mit der das Auftreten besonders großer Umsätze bei den Azoinitiatoren PEGA 200 und – wenn auch weniger ausgeprägt – AIBN erklärt werden kann.

Name	Radikal-initiator	Radikal-initiator	Zahl der Temperaturpulse	Endumsatz	Molekulargewicht M_w
KPS	100 mg	370 μmol	5	39.0	$0,218 * 10^6$
Bis (α , α - dimethylbenzyl) peroxid	124,7 mg	450 μmol	8	- 0.8	252,3
tert-Butylperbenzoat	91,7 mg	450 μmol	8	- 0.3	$2,44 * 10^6$
3-Chlorperoxybenzoesäure	79,3 mg	450 μmol	8	4.5	ungefähr $1,02 * 10^6$
V59-2	29.3 mg	150 μmol	5	30.7	$0,945 * 10^6$
V59-4	175.6 mg	900 μmol	4	39.8	$0,245 * 10^6$
AIBN-2	25 mg	150 μmol	6	38.5	$1,822 * 10^6$
AIBN-3	75 mg	450 μmol	6	41.7	$1,075 * 10^6$
AIBN-4	150 mg	900 μmol	6	61.6	$0,945 * 10^6$
PEGA-2	88,4 mg	150 μmol	4	65.5	$1,844 * 10^6$
PEGA-3	262 mg	450 μmol	4	80.4	$1,665 * 10^6$
PEGA-4	520 mg	900 μmol	4	80.2	$1,536 * 10^6$
Blind	0 mg	0 μmol	5	1.1	-

Tabelle 3: Experimentelle Ergebnisse der Miniemulsionspolymerisation mit Hilfe kurzer Temperaturpulse im Mikrowellenofen bei Verwendung unterschiedlicher Radikalinitiatoren.

Die Mengen an Radikalinitiator beziehen sich auf 30 g Styrol-Miniemulsion mit 20% (6 g) Styrolgehalt. Dazu angegeben sind die Zahl der Temperaturpulse bei 1000 W in der Mikrowelle mit anschließender Kühlung, der gravimetrisch ermittelte Gesamtumsatz nach der angegebenen Pulszahl und das Molekulargewichtes gemäß GPC (Gewichtsmittel mittels RI-Detektion in g / mol). Negative Umsatzwerte sind auf die Korrektur der gravimetrischen Daten mit der rechnerischen bzw. aus dem zugehörigen Blindversuch ermittelten Rückstandsmasse zurückzuführen. Ein Versuch mit 450 μmol V59 wurde nicht durchgeführt.

In Diagramm 2 ist exemplarisch die Umsatzentwicklung in Abhängigkeit von der Pulszahl bei Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an PEGA 200 dargestellt. Sie entspricht der Umsatzentwicklung mit der Zeit in konventionell geheizten Proben. Der insbesondere bei der Probe mit wenig Initiator während der ersten Pulse schleppende Umsatz kann durch inhibierende Verunreinigungen erklärt werden. Der Wert dieser Probe nach dem 5. Puls erscheint nach Umsatz und Molmasse fehlerhaft.

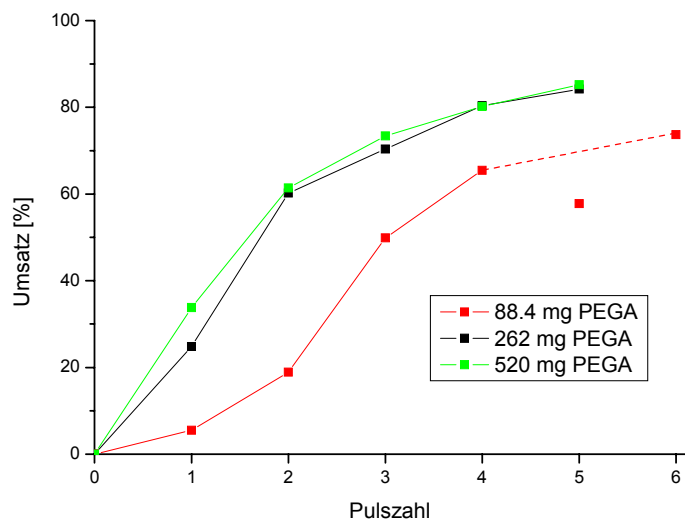


Diagramm 2: Darstellung der Umsatzzunahme im Verlauf der Polymerisation durch mikrowelleninduzierte Temperaturpulse bei drei Konzentrationen an PEGA 200.

4.1.2.5 Besonderheiten bei der Verwendung von AIBN und PEGA 200

Die ungewöhnlich schnellen Netto-Reaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von AIBN und PEGA 200 in der mikrowellengepulsten Miniemulsionspolymerisation sind technisch sehr interessant. Von wissenschaftlichem Interesse ist die Frage, warum gleichzeitig außerordentlich große mittlere Molmassen gefunden werden. Für ein besseres Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus ist die Untersuchung der Molmassenverteilungen sinnvoll.

4.1.2.5.1 Molekulargewichtsverteilungen in der Heterophasenpolymerisation

Die mit Hilfe konventioneller Heizung erzeugten Molekulargewichtsverteilungen in der radikalischen Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation sind monomodal – die Molekulargewichte sind in guter Näherung in Form einer Gauß'schen Normalverteilung um einen Mittelwert verteilt. Diagramm 1 ist ein Beispiel für eine konventionell durch Erhitzung im Ölbad durchgeführte Miniemulsionspolymerisation mit PEGA 200. Die Molmassenverteilung in der Heterophasenpolymerisation ist üblicherweise etwas breiter als in vergleichbaren Lösungspolymerisationen, da die Reaktion nicht an allen Reaktionszentren unter exakt gleichen Bedingungen ablaufen wird, was zu einer überlagerten Verteilung und letztlich verbreiterten Glockenkurve führt. Bi- oder multimodale Molekulargewichte deuten auf eine Polymerisation unter unterschiedlichen Bedingungen hin (Konzentrationen, Additive, Temperaturen, Orte innerhalb des Reaktionssystems, Zeiten, ...).

Die Größe der mittleren Molmasse hängt dabei ebenso wie in Substanz- und Lösungspolymerisation von der Radikalkonzentration ab. Sie wächst für einen gegebenen Initiator mit steigender Konzentration und steigender Temperatur. Je größer die Radikalkonzentration ist, umso größer ist auch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination eines wachsenden Polymerradikals mit einem anderen Radikal, die zum Abbruch des Kettenwachstums führt. Ohne den Zusatz von Additiven wird die Molmasse vornehmlich durch die Rekombination bestimmt und kann daher aus der kinetischen Kettenlänge berechnet werden. Sie ist durch die Zahl der Kettenwachstumsschritte pro Rekombinationsschritt gegeben. Auch in Emulsions- und Miniemulsionspolymerisationen bestimmen Rekombinationen die mittlere Kettenlänge des polymeren Produkts. Zwar ist die mittlere Molmasse in diesem Fall durch die große Zahl der Reaktionsorte größer als in Lösungs- oder Substanzpolymerisation, durch den on-off-Effekt können aber einzelne Reaktionszentren schnell durch Rekombination „abgeschaltet“ werden. In Abwesenheit eines Geleffekts und bei konstanter Radikalkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs im Vergleich zum Kettenwachstum mit fortschreitender Polymerisation immer größer, da die Monomerkonzentration abnimmt. Dadurch sinkt das durchschnittliche Molekulargewicht im Verlauf der Polymerisation (siehe Diagramm 1).

4.1.2.5.2 Ungewöhnliche Molekulargewichtsverteilungen bei der Verwendung von AIBN und PEGA

In Diagramm 3 werden die umsatzgewichteten Elugramme nach mikrowellengepulster Miniemulsionspolymerisation bei Initiierung mit KPS, V59, AIBN und PEGA 200 verglichen.

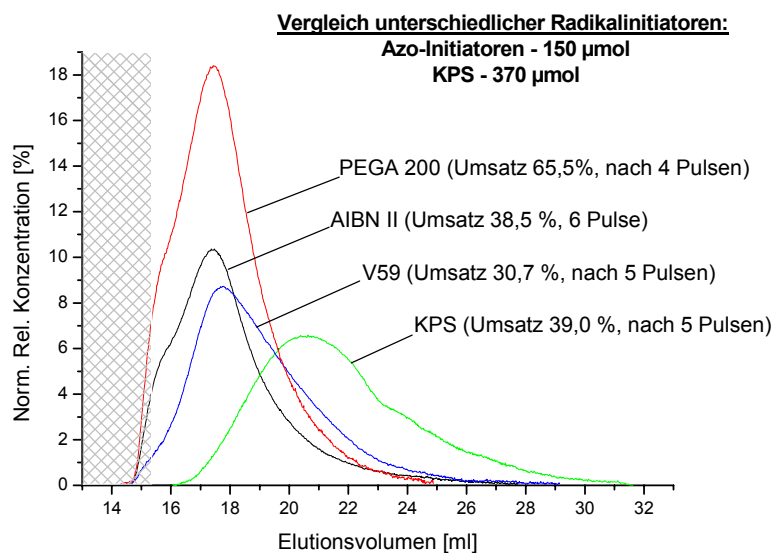


Diagramm 3: Umsatzgewichtete Elugramme bei Verwendung unterschiedlicher Initiatoren in mikrowellengepulster Miniemulsionspolymerisation. Bei PEGA 200 und AIBN treten bimodale Molmassenverteilungen auf, die auf zwei Entstehungsmechanismen schließen lassen¹⁷.

¹⁷ *Anmerkung:* Der Bereich im Elugramm, in dem durch den Einfluß des Ausschlussvolumens keine vertrauenswürdigen Aussagen zur Molmasse der Probe gemacht werden können, ist grau hinterlegt. Der Anstieg der Kurve am Ausschlussvolumen ist in allen Elugrammen scharf und steil. Durch die Umsatzgewichtung erscheinen jedoch diese Anstiege gerade bei Kurven von Proben mit geringem Umsatz flacher.

Die KPS-induzierte Polymerisation führt zu einer monomodalen Molmassenverteilung bei verhältnismäßig kleinen Molekulargewichten. Auch bei Verwendung von V59 ergibt sich eine im Wesentlichen monomodale Molmassenverteilung.

Im Gegensatz dazu und im Gegensatz zu Vergleichsexperimenten mit konventioneller Heizung (siehe dazu Diagramm 3 und Diagramm 1) haben bei gepulster Mikrowellenheizung sowohl AIBN als auch PEGA 200 untereinander sehr ähnliche bimodale Molmassenverteilungen. Dies spricht für die Existenz eines neuartigen Erzeugungsmechanismus des polymeren Produkts. Dabei fällt vor allem der als Schulter erkennbare Peak des Molekulargewichts auf der linken Seite des Elugramms bei hohen Molekulargewichten auf. Der steile, glatte Anstieg bei den PEGA 200- und AIBN-Kurven markiert das Ausschlussvolumen, also die obere Messgrenze der verwendeten GPC-Apparatur. Daraus kann geschlossen werden, daß das Molekulargewicht der hochmolekularen Polymerspezies noch deutlich größer als das des größten verwendeten Polymerstandards von 2.500.000 g / mol ist. Weitere hochmolekulare Polymerketten könnten in einem Filter vor der eigentlichen Messkolonne verloren gegangen sein. Die Herstellung solch hochmolekularer Polymermoleküle erfordert normalerweise das Arbeiten mit außerordentlich wenigen Radikalen, um Rekombinationen auszuschließen, so daß auch nach sehr langer Zeit nur kleine Umsätze erzielt werden. Daher ist es umso erstaunlicher, daß durch die Erhitzung der Proben auf so hohe Temperaturen (90 °C) und innerhalb so kurzer kumulativer Heizzeiten ein derart hochmolekulares Polymer mit derart großer Ausbeute zu erzeugen war.

4.1.2.5.3 Die Initiator-Umschlagskonzentration

4.1.2.5.3.1 AIBN

Neben der Art des verwendeten Initiators spielt auch die eingesetzte Konzentration eine entscheidende Rolle. Dies soll an den umsatzgewichteten Elugrammen zur Molmassenentwicklung bei vier AIBN-Konzentrationen verdeutlicht werden, die in Diagramm 4 dargestellt sind. Dazu werden die Ergebnisse eines zweiten Satzes von Experimenten verwendet, weil dieser zusätzlich eine vierte, kleinere Initiatorkonzentration umfasst. Gleichzeitig ist auch die umsatzgewichtete Kurve eines mit konventioneller Heizung zu vollem Umsatz geführten Vergleichsexperimentes in den Diagrammen dargestellt.

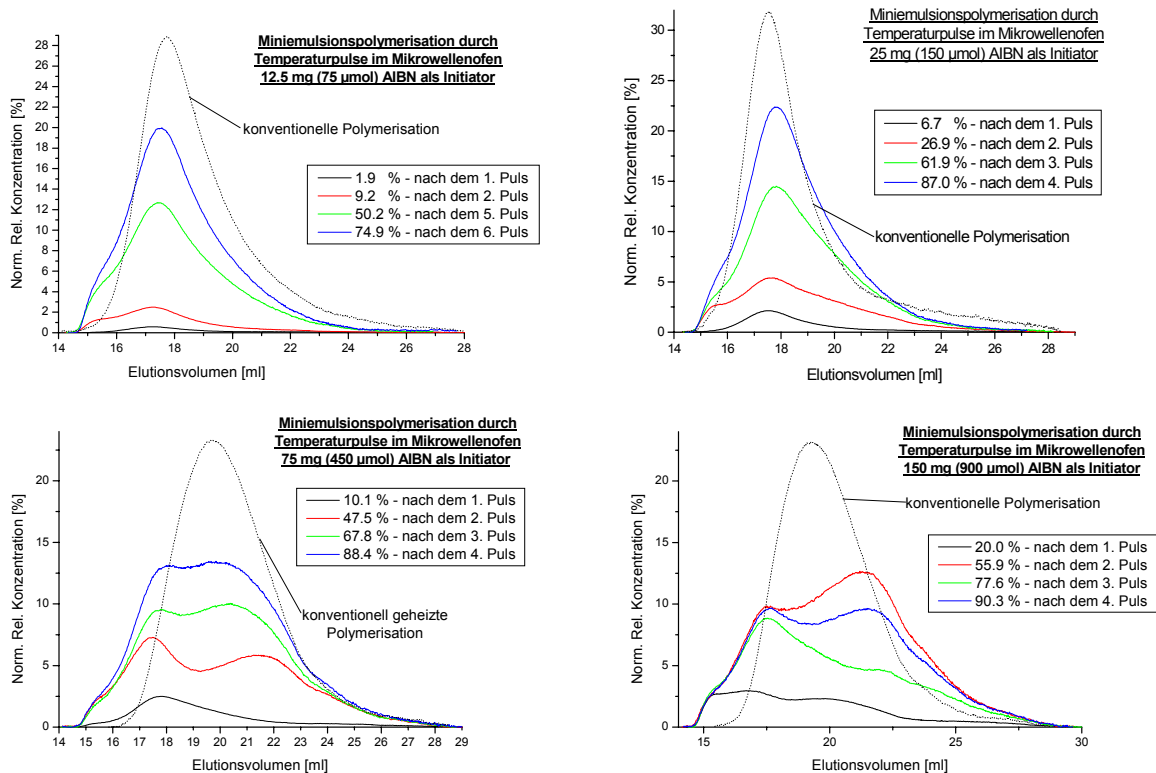


Diagramm 4: Umsatzgewichtete Elugramme der Molmassenentwicklung bei der mikrowellengepulsten Miniemulsionspolymerisation für verschiedene Konzentrationen an AIBN; die jeweiligen Umsätze sind in Prozent angegeben. Die monomodalen Molmassenverteilungen konventionell geheizter Vergleichsexperimente können aus den gestrichelt dargestellten Kurven entnommen werden.

Zunächst fällt auf, daß bei allen verwendeten AIBN-Konzentrationen besonders hochmolekulares Polymer gebildet worden ist, was aufgrund der mit zunehmender Initiatorkonzentration sinkenden mittleren Molmassen nicht unbedingt zu erwarten war. Dies ist jedoch auf das Auftreten einer weiteren, niedermolekularen Polymerspezies (rechts im Elugramm) bei Verwendung größerer AIBN-Konzentrationen zurückzuführen. Im Gegensatz zum Versuch mit 150 mg AIBN – und eingeschränkt auch dem mit 75 mg – tritt die extrem hochmolekulare Spezies bei den Versuchen mit geringerer AIBN-Konzentration noch nicht nach dem ersten Temperaturpuls auf, sondern entwickelt sich erst später.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der auftretenden Polymerisationsmechanismen kann aus Diagramm 5 abgeleitet werden, wenn man jedem Molekulargewichtspeak einen Bildungsmechanismus zugrundelegt. Zusätzlich zu den für die zwei Mechanismen, die auch bei geringen AIBN-Konzentrationen für das Auftreten der beiden hochmolekularen Spezies verantwortlich sind, gibt es offensichtlich oberhalb einer bestimmten „Umschlagskonzentration“ noch einen dritten Mechanismus, der zu einer niedermolekularen Spezies führt. Dieser Umschlag des Mechanismus erfolgt bei Konzentration zwischen 150 μ mol und 450 μ mol AIBN pro Ansatz.

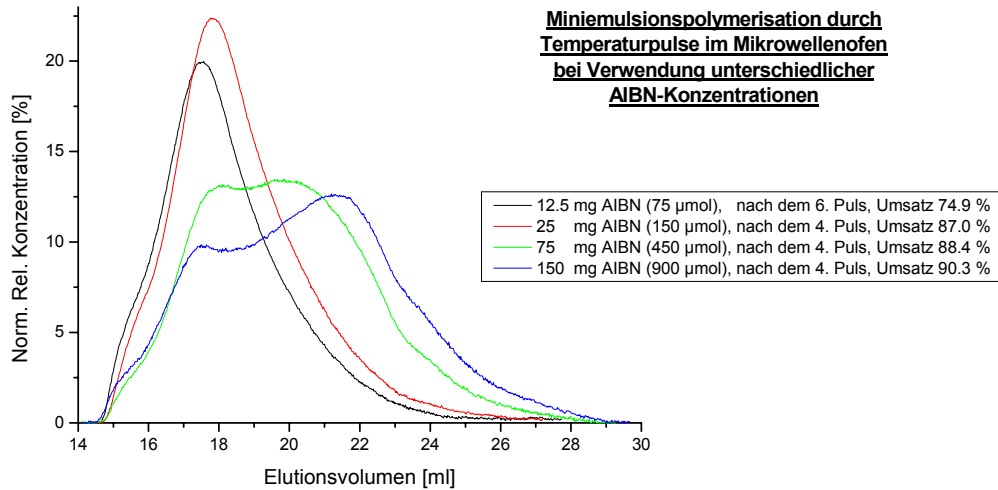


Diagramm 5: Umsatzgewichtete Elugramme zum direkten Vergleich der Molmassenverteilungen bei unterschiedlichen AIBN-Konzentrationen.

4.1.2.5.3.2 PEGA 200

Analog zu den AIBN-Versuchen wurde auch die Konzentration von PEGA 200 systematisch verändert. Diagramm 6 zeigt die experimentellen Ergebnisse für die drei auch in Tabelle 3 aufgeführten Proben.

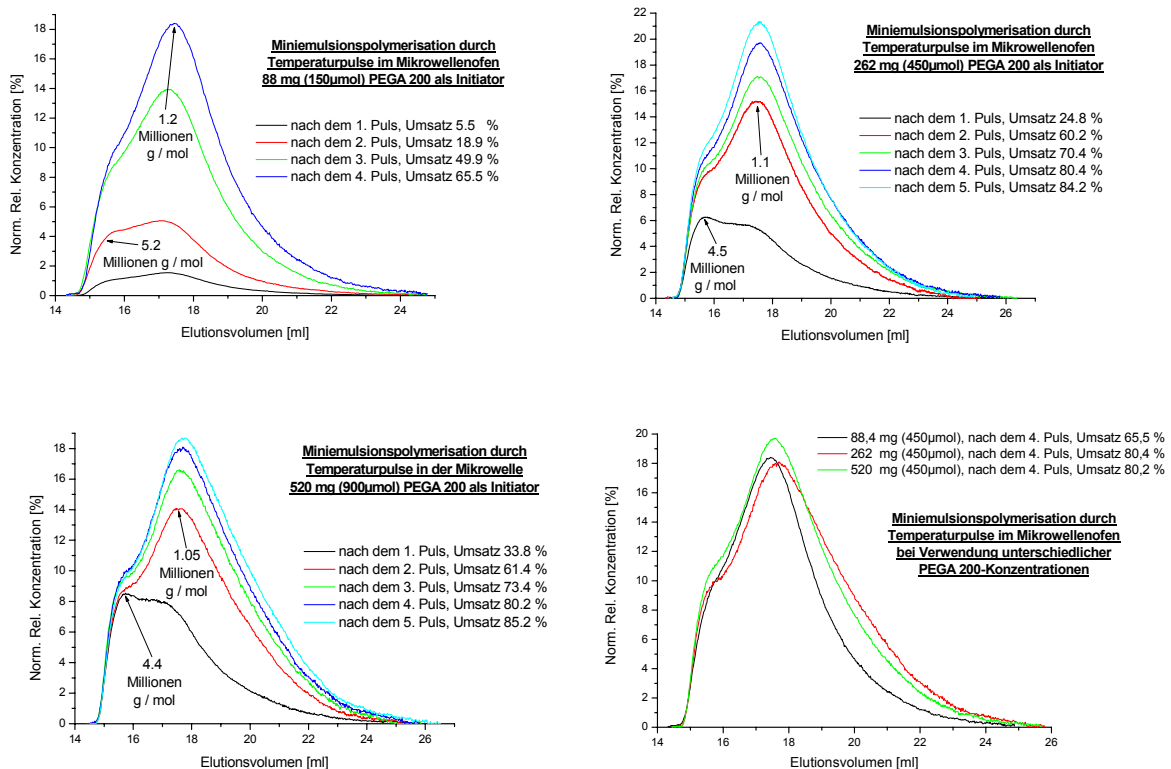


Diagramm 6: Umsatzgewichtete Elugramme der Molmassenentwicklung bei der mikrowellengepulsten Miniemulsionspolymerisation für drei verschiedene Konzentrationen an PEGA 200. Zum direkten Vergleich sind im vierten Elugramm die Molmassenverteilungen bei den drei untersuchten PEGA 200-Konzentrationen dargestellt.

Bei allen untersuchten Konzentrationen an PEGA 200 ist die Bildung extrem hochmolekularen Polymers ausgeprägter als bei den Vergleichsexperimenten mit AIBN. Es fällt auf, daß sich die Bildung dieser Spezies mit steigender PEGA 200-Konzentration zu früheren Pulsen hin verschiebt, während in den späteren Pulsen in immer größerem Maße Polymer von „nur“ einer Million g / mol gebildet wird. Die bimodalen Elugramme bei Verwendung von PEGA 200 ähneln sehr den mit geringen AIBN-Konzentrationen erhaltenen. Da auch bei 900 μmol PEGA 200 pro Ansatz kein niedermolekulares Polymer gebildet wurde, darf vermutet werden, daß die für AIBN beobachtete Umschlagskonzentration für PEGA 200 bei höheren Konzentrationen liegt und infolgedessen nicht erreicht wurde. Somit überrascht auch der Befund nicht, daß das mittlere Molekulargewicht des gebildeten Polymers kaum von der Initiatorkonzentration abhängt. Trotz – oder gerade wegen der Abwesenheit niedermolekularen Polymers wurden unter ansonsten gleichen Bedingungen mit PEGA 200 größere Umsätze als bei Verwendung von AIBN erreicht. Daher kann erwartet werden, daß es Initiatoren gibt, bei denen die Bedeutung des Mechanismus noch ausgeprägter ist, dem die Bildung des extrem hochmolekularen Polymers bzw. die großen Umsätze zu verdanken sind.

4.1.2.5.3.3 V59

Auch der hydrophobe Azo-Initiator V59 zeigt das Verhalten einer Umschlagskonzentration bei Konzentrationen zwischen 150 μmol und 900 μmol pro Ansatz, wie aus Diagramm 7 ersichtlich ist.

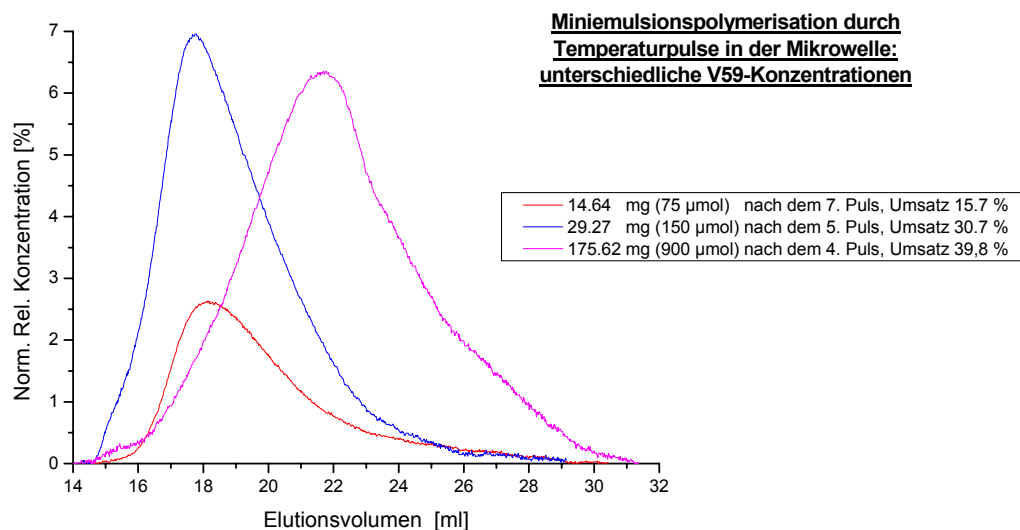


Diagramm 7: Umsatzgewichtete Elugramme zum direkten Vergleich der Molmassenverteilungen bei unterschiedlichen V59-Konzentrationen.

Bei Erhöhung der V59-Konzentration tritt zunächst die von den anderen Azoinitiatoren her bekannte Umsatzsteigerung ohne eine wesentliche Änderung der Lage und Form der Molmassenverteilung des erzeugten Polymers auf. Bei weiterer Erhöhung kommt es wie bei AIBN zur Bildung einer niedermolekularen Spezies. Interessant ist, daß V59 dieses Verhalten zeigt, ohne signifikante Mengen ultrahochmolekularen Polymers zu erzeugen. Das spricht dafür, daß der für die Bildung extrem hoher Molmassen verantwortliche Mechanismus mit dem für die Bildung niedermolekularer Spezies verantwortlichen nichts zu tun hat. Infolgedessen muß er separat betrachtet werden.

4.1.2.6 Die Erhitzung kleiner Probenmengen bei großen Mikrowellenleistungen – ein außergewöhnlicher Effekt

In der Hoffnung, weiteren Aufschluß auf den Polymerbildungsmechanismus der ultrahochmolekularen Spezies zu erhalten, wurde die Aufheizprozedur verändert. Da dafür offensichtlich die Mikrowellenpulse von entscheidender Bedeutung sind, ist deren Intensivierung sinnvoll. In den beschriebenen Versuchen wurden die Pulse allerdings bereits mit 1000 W bei der maximalen Mikrowellenleistung ausgeführt. Eine Verstärkung des Effekts der Mikrowellen ist dennoch möglich, indem die Probenmenge verringert wird. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse eines Satzes von Experimenten vorgestellt, für den Fraktionen einer Styrol-Miniemulsion von jeweils 5g in der Mikrowelle erhitzt wurden. Dazu wurden vor der Fraktionierung drei Miniemulsionsansätze von je 30 g mit 20 %wt. Styrolgehalt vereint und sorgfältig vermischt, die jeweils 450 μmol PEGA 200 enthielten. Dadurch konnten nach Abzug der Blindproben fünfzehn Fraktionen von derselben „Mutteremulsion“ erhalten werden. So ist eine unmittelbare Vergleichbarkeit gegeben, da aus der Miniemulgierung resultierenden Abweichungen ausgeschlossen sind.

Name	Umsatz [%]	MW-Leistung [W]	Aufheizzeit [s]	M_w in g/mol Mittelwert	Max. Temperatur in °C	Kühlung
1	29,8	1000	8,1	$3.402 * 10^6$	90	Eis
2	41,3	750	8,8	$3.445 * 10^6$	90	Eis
3	33,7	400	15,0	$3.283 * 10^6$	90	Eis
4	31,6	200	45,0	$3.007 * 10^6$	90	Eis
5	27,8	1000	8,1	$3.156 * 10^6$	83	Eis
6	34,9	750	8,1	$3.298 * 10^6$	83	Eis
7	35,0	550	9,4	$3.232 * 10^6$	83	Eis
8	32,9	400	10,0	$3.302 * 10^6$	83	Eis
9	33,4	300	13,6	$3.280 * 10^6$	83	Eis
10	33,2	200	30,0	$3.188 * 10^6$	83	Eis
11	27,8	100	132,0	$2.592 * 10^6$	83	Eis
12	45,1	1000	8,1	$2.932 * 10^6$	83	Luft
13	42,7	200	30,0	$3.061 * 10^6$	83	Luft
14	34,1	400	10,0 ^{*)}	$3.086 * 10^6$	83	Eis
15	26,4	300	13,6 ^{*)}	$2.979 * 10^6$	83	Eis

Tabelle 4: Kleine Fraktionen einer mit 450 μmol PEGA 200 initiierten Miniemulsion nach einem Temperaturpuls in der Mikrowelle. Es wurde das Verhalten in Abhängigkeit von der Temperaturbehandlung untersucht: Variiert wurden Mikrowellenleistung und damit Aufheizgeschwindigkeit, die maximal erreichte Probentemperatur und die Abkühlprozedur (Schockkühlung im Eisbad oder an der Luft bei Raumtemperatur).^{*)} Die rot markierten Proben 14 und 15 wurden im Gegensatz zu allen anderen ohne Rührung erhitzt¹⁸.

¹⁸ Anmerkungen: Wie bei allen Versuchen sind die gravimetrisch bestimmten Umsätze um den Feststoffgehalt des Blindversuches korrigiert, die Molmasse M_w entspricht dem Gewichtsmittel des RI-Signals der GPC-Analyse.

Gemäß Tabelle 4 wurde der Einfluß der Temperaturbehandlung auf Umsatz und mittlere Molmasse untersucht. Besonderes Augenmerk lag auf der Variation der Mikrowellenleistung und der damit eng verbundenen Aufheizgeschwindigkeit, der maximal erreichten Proben temperatur sowie der Abkühlprozedur der Probe. Auch der Einfluß der Rührung beim Aufheizen in der Mikrowelle wurde untersucht. Bei allen Proben wurde – auch, weil wegen ihres geringen Volumens eine mehrfache Probenentnahme unmöglich war – nur ein einzelner Temperaturpuls durchgeführt. Bei Betrachtung der experimentellen Ergebnisse fällt zunächst auf, daß durch die Verminderung der Probenmenge eine beträchtliche Verstärkung des bereits oben beschriebenen Effekts erzielt wurde. In allen Proben wurden nach einem nicht einmal 10 Sekunden währenden Temperaturpuls enorme Umsätze zwischen 25 und über 40 % erhalten. Dabei lagen die Molekulargewichte weit oberhalb des von der GPC auflösbaren Bereichs. Das gleichzeitige Auftreten so hoher Molekulargewichte und derart großer Netto-Reaktionsgeschwindigkeiten ist mit konventionellen Polymerisationsmodellen nicht vereinbar.

Wider Erwarten haben alle Elugramme ein untereinander fast gleichartiges, bimodales Erscheinungsbild (vergleiche Diagramm 8). Lediglich die Proben 11, 12 und 13 haben einen unwesentlich ausgeprägteren Molmassenpeak bei gut 17 ml Elutionsvolumen (ca. 10^6 g / mol). Dies dürfte auf die längere Zeit zurückzuführen sein, über die diese Proben bei erhöhter Temperatur gehalten wurden – zumal dieses Molekulargewicht den bei konventioneller Heizung erhaltenen Werten ähnlich ist (vergleiche Diagramm 1). Insgesamt scheinen die Dauer und der zeitliche Ablauf der Temperaturbehandlung unter den hier untersuchten Parametern den bedeutendsten Einfluß auf den Umsatz zu haben.

Als repräsentativ für die Elugramme aller 15 Proben sind die umsatzkorrigierten Elugramme der im Eisbad bzw. an der Luft gekühlten Proben 5, 10, 12 und 13 in Diagramm 8 dargestellt. Dabei fällt auf, daß in diesen Proben in fast gleichem Maße mehr Polymer ultrahohen Molekulargewichts gebildet worden ist, wie Polymer einer Molmasse von 10^6 g / mol. Es wird also auch die Bildung der ultrahochmolekularen Spezies durch langsames Aufheizen bzw. Abkühlen gefördert. Generell sind bei konstantem Probenvolumen die Mikrowellenleistung und die Aufheizdauer untrennbar miteinander verknüpft. Bei ansonsten gleichen Bedingungen scheinen für beide untersuchten Maximaltemperaturen Mikrowellenleistungen zwischen 550 und 750 W einen maximalen Umsatz zu ermöglichen. Allerdings scheint weniger die Mikrowellenleistung als die korrespondierende Aufheizzeit ausschlaggebend zu sein: Läge ein spezifischer Mikrowelleneffekt vor, so würde eine direkte Korrelation zwischen eingestrahelter Leistung und resultierendem Umsatz erwartet. Damit müsste sich mit 1000 W Mikrowellenleistung ein besserer Umsatz als mit 750 W ergeben.

Eine Erhöhung der Maximaltemperatur wirkt sich nur unwesentlich umsatzsteigernd aus. Ein signifikanter Einfluß auf den Umsatz kann nur zwischen den Proben 2 und 6 festgestellt werden. Diese Befunde widersprechen jeglicher Erfahrung in der konventionellen Polymerisation.

Aufgrund der sehr großen Konzentrationen ultrahochmolekularen Polymers wurde jedoch schon beim Filtrieren ein ungewöhnlich großer Druckverlust bemerkt. Dieser deutet auf erhebliche Rückstände speziell der hochmolekularen Spezies im Filter hin. Deshalb und weil der größte Teil des Polymers am Ausschlussvolumen der Kolonnen und somit potentiell außerhalb des Detektionsbereichs der GPC liegt, dürften sowohl der Anteil an Polymer ultrahohen Molekulargewichts als auch die mittlere Molmasse in Wirklichkeit noch erheblich größer sein als hier dargestellt.

Das Vorhandensein lokaler Überhitzungen durch Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes kann ausgeschlossen werden: Während die Proben 1 bis 13 mit maximaler Geschwindigkeit gerührt wurden, wurden die Proben 14 und 15 ohne Rührung erhitzt. Würden Überhitzungen auftreten, so könnte mit größeren Umsätzen gerechnet werden; die Umsätze bleiben aber eher hinter denen der gerührt geheizten Proben zurück. Auch in anderen Experimenten wurden explosionsartige Verdampfungen, wie sie durch überhitzte Volumenelemente in inhomogen geheizten Medien auftreten, nur bei sehr schnellen Erhitzungen der Miniemulsion mit 1000 W Leistung und auch dann nur bei Zieltemperaturen von mehr als 97 °C festgestellt¹⁹.

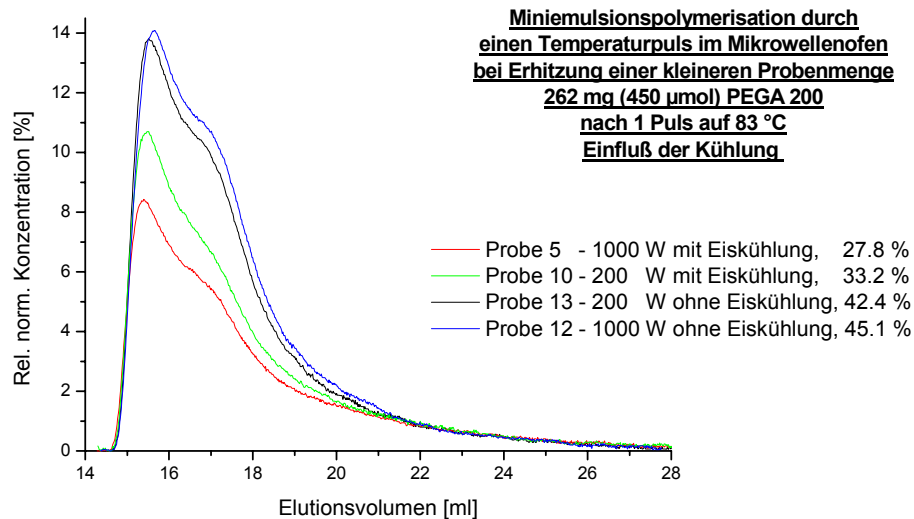


Diagramm 8: Umsatzgewichtete Elugramme von Miniemulsionen nach nur einem Mikrowellenpuls zur Ermittlung des Einflusses der Abkühlung im Eisbad im Vergleich zur Abkühlung an der Luft. Maximaltemperatur: 83 °C, Probenmenge: 5g eines mit 262 mg PEGA 200 versetzten Standardansatzes. Die Umsätze der Proben sind in Prozent angegeben.

In Abbildung 13 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 1 und einer vergleichbaren Probe dargestellt. Man sieht eine große Zahl aufgebrochener, hohler Partikel, was sehr ungewöhnlich für durch Miniemulsionspolymerisation hergestellte Latizes ist, zumal eigentlich Styrol und Polystyrol gut ineinander löslich sind. Beide Proben waren zu weniger als 50 % umgesetzt und mußten vor der Untersuchung getrocknet werden, so daß es wahrscheinlich ist, daß die Hohlräume zuvor mit Styrol-Monomer gefüllt waren. Der Erhalt der Schalenstruktur deutet auf die außerordentlich große mechanische Stabilität des hochmolekularen Polymers hin, das auch als Film wesentlich spröder als die ebenfalls glasartigen Polymere konventionell hergestellter Latizes erscheint.

¹⁹ *Anmerkung:* Zwar sind die Ergebnisse innerhalb dieses Datensatzes gut miteinander vergleichbar, jedoch können sie nicht unmittelbar mit einem anderen Datensatz verglichen werden. In späteren, gleichartig ausgeführten Versuchen wurden vielfach deutlich schlechtere Umsätze beobachtet. Qualitativ jedoch traten die beschriebenen Effekte hoher Molmassen in guten Ausbeuten in *jedem* durchgeführten Versuch auf. Die Ursachen eingeschränkter Reproduzierbarkeit werden weiter unten detailliert behandelt.

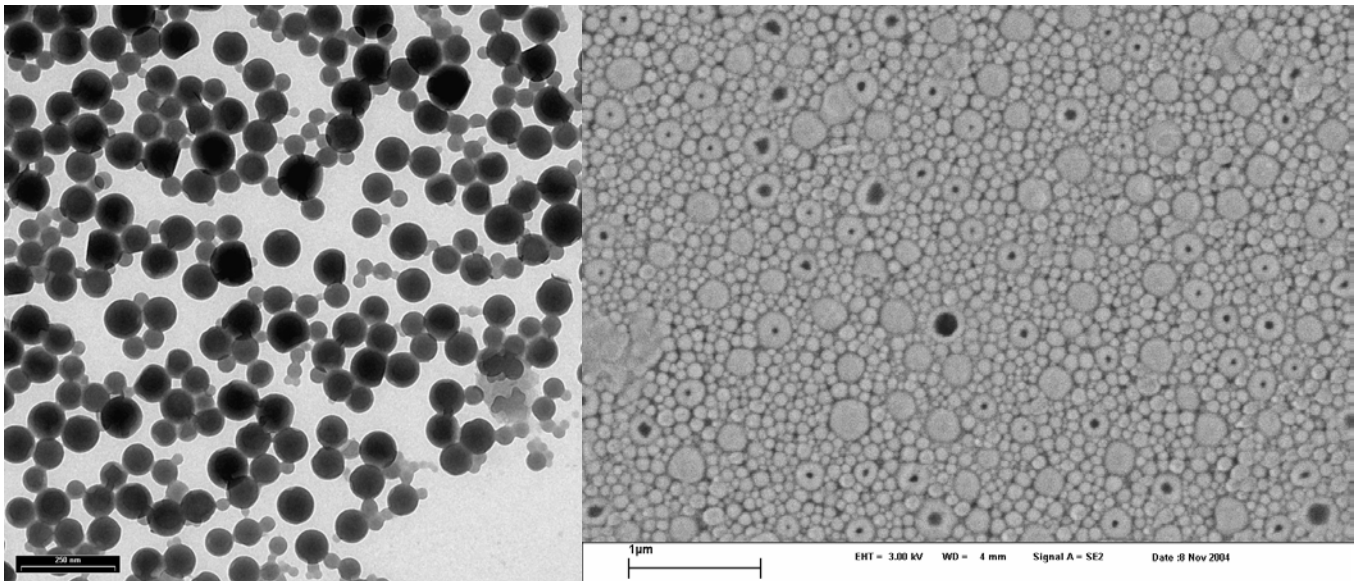


Abbildung 13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen: links eine TEM-Aufnahme von Probe 1, rechts die SEM-Aufnahme des getrockneten Films einer späteren Probe. Die Herkunft der Hohlpartikel kann durch die mechanische Stabilität des ultrahochmolekularen Polystyrols erklärt werden. Die Hohlräume dürften vor der Trocknung mit unpolymerisiertem Styrol gefüllt gewesen sein.

4.1.2.7 Untersuchung des Einflusses der Heizprozedur auf die Molmassenverteilung

Nachdem im letzten Abschnitt weder die Rührung noch die genaue maximale Probertemperatur einen wesentlichen Einfluß auf das Auftreten ultrahochmolekularen Polymers hatten und eine spezifische Mikrowellenanregung des Initiators auszuschließen ist, müssen die genauen Voraussetzungen für den neuartigen Mechanismus ermittelt werden, der gleichermaßen für AIBN und PEGA 200 auftritt. Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben den Charakter von Blindversuchen zur Heizprozedur.

4.1.2.7.1 Molmassenverteilungen bei konventionell für kurze Zeit erhitzten Proben

Zur Überprüfung der Hypothese, daß der beobachtete Effekt stets dann auftritt, wenn eine unvollständig umgesetzte Probe abgekühlt wird und als rein kinetischer Effekt nicht auf Mikrowellenstrahlung angewiesen ist, wurden zu frühen Zeitpunkten Fraktionen während der Polymerisation mit konventioneller Heizung entnommen und untersucht. Doch in keinem der untersuchten Fälle konnte ultrahochmolekulares Polymer nachgewiesen werden. Diagramm 1 zeigt exemplarisch das Ergebnis eines solchen Experiments. In diesen Versuchen wurde PEGA 200 verwendet, da es anders als AIBN als wasserlöslicher Initiator auch nach der Ultraschallprozedur zur Miniemulsion zugegeben werden kann. Dadurch werden Verfälschungen durch die Erhitzung der Probe während der Ultraschallprozedur ausgeschlossen, was gerade bei kleinen Umsätzen bedeutsam sein kann.

4.1.2.7.2 Molmassenverteilungen in quasikonventioneller Polymerisation

Um festzustellen, ob der beobachtete Effekt auf die Heizung mit Mikrowellen und nicht etwa auf die Pulsnatur der Temperaturbehandlung zurückzuführen ist, wurden sogenannte quasikonventionelle Experimente ausgeführt. Der Mikrowellenofen übernimmt hierbei die Funktion des Ölbad, führt also kontinuierlich dem System Wärme zu und hält es so bei der eingestellten Temperatur. Die Regelung des Mikrowellenofens erlaubt hierbei eine wesentlich bessere Kontrolle der Temperatur als dies in herkömmlichen Wärmetauschern der Fall ist, in denen durch exotherme Reaktionen Temperaturspitzen unvermeidbar sind.

In Diagramm 9 sind die umsatzgewichteten Elugramme von fünf Proben mit unterschiedlichen AIBN-Konzentrationen nach quasikonventioneller Polymerisation dargestellt. In allen Fällen werden monomodale Molmassenverteilungen erhalten, deren mittleres Molekulargewicht mit steigender AIBN-Konzentration abnimmt. Zudem kommt es durch Rekombinationsvorgänge zu einer Verbreiterung der Peaks. Diese Ergebnisse stimmen exakt mit den durch konventionelle Heizung erhaltenen überein. Das „Tailing“ zu hohen Molekulargewichten bei großen AIBN-Konzentrationen kann auf die nicht mehr vernachlässigbare Radikalbildung während der Ultraschallprozedur zurückgeführt werden. Derartige Effekte werden im nächsten Abschnitt näher behandelt.

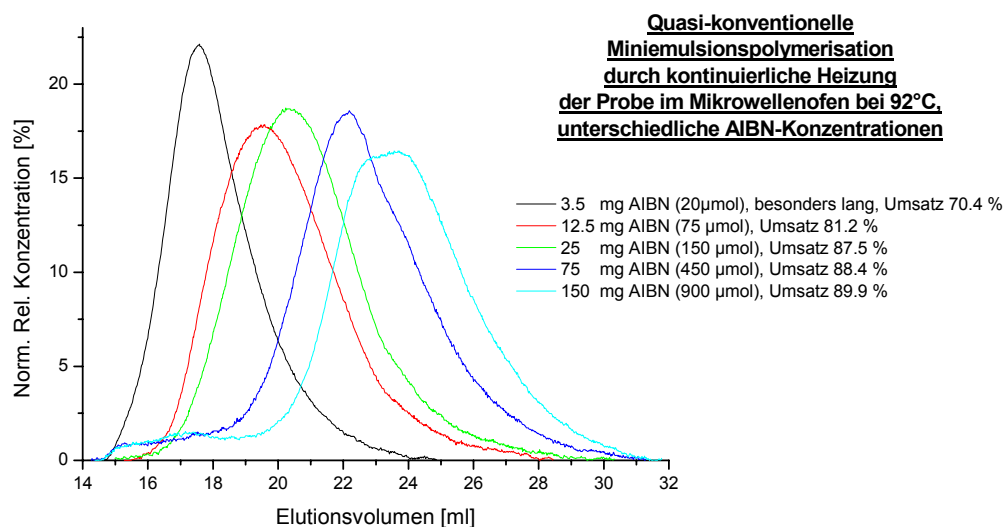


Diagramm 9: Quasi-konventionelle Miniemulsionspolymerisation durch die kontinuierliche Heizung der Probe im Mikrowellenofen bei Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an AIBN; T = 92 °C.

Unter der Annahme, daß genügend Radikale vorhanden sind, um die kinetische Kettenlänge durch Rekombinationsprozesse (zweiter Ordnung bzgl. der Radikalkonzentration) zu bestimmen, ergibt sich eine Gerade, wenn das reziproke Molekulargewicht als Funktion der Wurzel der Initiatorkonzentration dargestellt wird. In Abbildung 14 ist dies der Fall bei den vier höheren AIBN-Konzentrationen; das entspricht dem klassischen Bild in Substanz-, Lösungs-, Emulsions-, Miniemulsionspolymerisation. Lediglich das Molekulargewicht der mit sehr wenig AIBN initiierten Probe ist größer als erwartet. Dies kann auf eine verminderte Bedeutung der Rekombinationsvorgänge zurückgeführt werden, da das Verhältnis der Tröpfchenzahl (Zahl der Nanoreaktoren) zur Radikalzahl nicht mehr vernachlässigbar klein ist.

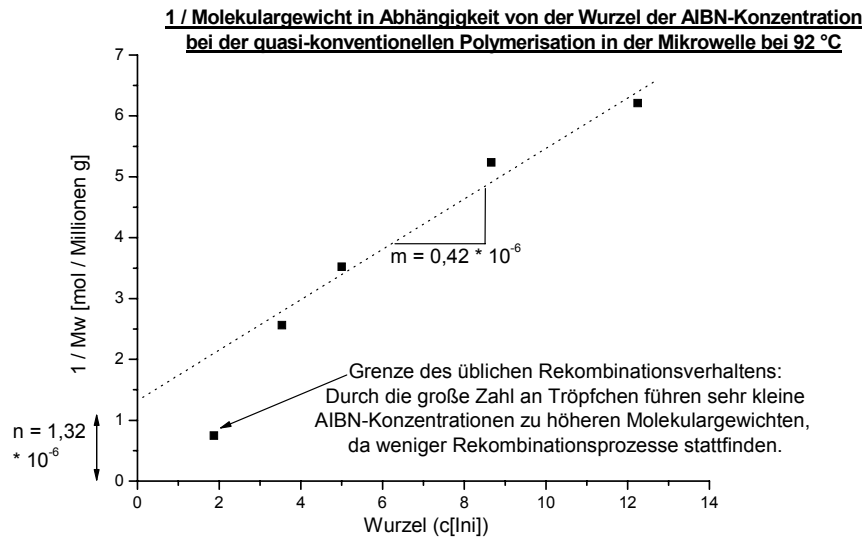


Abbildung 14: Darstellung des reziproken Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Wurzel der AIBN-Konzentration bei der quasi-konventionellen Polymerisation in der Mikrowelle bei 92 °C. Bei höheren Initiatorkonzentrationen liegen die Datenpunkte in guter Näherung auf einer Geraden und deuten somit auf die Abwesenheit eines besonderen Mikrowelleneffekts hin. Die Größe des Ordinatenabschnitts ist ein Maß für die Kettenübertragung aufs Monomer.

Speziell durch die mit den vier großen AIBN-Konzentrationen erhaltenen Ergebnisse ist eindeutig nachgewiesen, daß der gesuchte Polymerisationsmechanismus nicht auf die Erhitzung der Probe durch Mikrowellenstrahlung zurückzuführen ist. Die quasikonventionelle Polymerisation zeigt vielmehr die gewohnte Abhängigkeit der kinetischen Kettenlänge von der Initiatorkonzentration. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß der gesuchte Mechanismus auf die unmittelbar nach der Radikalbildung veränderten Bedingungen zurückzuführen ist, die vornehmlich mit der starken Abkühlung der Probe zusammenhängen.

4.1.2.7.3 Molmassenverteilungen bei Veränderung der Aufheizmethode

Mit dem auch für die Miniemulgierung verwendeten Ultraschallstab steht dem Experimentator ein Mittel des Energieeintrags in eine Miniemulsion zur Verfügung, durch das aus Azoinitiatoren Radikale bei niedriger Umgebungstemperatur erzeugt werden können. Auch die über die Probe gleichmäßige Freisetzung kleiner Radikalzahlen könnte am gesuchten Reaktionsmechanismus ursächlich beteiligt sein – eine gleichmäßige Erhitzung und damit Radikalfreisetzung ist in konduktiv geheizten Systemen nicht möglich, insbesondere bei großen Heizraten. Durch Ultraschall können ebenso wie durch außerordentlich kurze, mikrowelleninduzierten Temperaturpulse gleichzeitig niedrige Umgebungstemperaturen und geringe Mengen an Radikalen bereitgestellt werden. So haben Biggs und Grieser^[97] sehr hochmolekulares Polymer durch langfristiges Beschallen gekühlter Proben erhalten. In Diagramm 10 ist die Entwicklung der Molmassen einer PEGA 200-induzierten Probe dargestellt, die zunächst für 140 s mit Ultraschall behandelt wurde. Dazu wurde bewusst vorher der Initiator zugegeben. Anschließend wurde die gleiche Probe (30 g Miniemulsion, nicht fraktioniert) bei 1000 W in der Mikrowelle erhitzt und sofort danach im Eisbad abgekühlt. Ein letzter Polymerisationsschritt derselben Probe erfolgte schließlich durch konventionelle Heizung im Ölbad. Nach jedem Verfahrensschritt wurde eine Probe genommen und

analysiert. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß auch Ultraschall in der Lage ist, den gesuchten Polymerisationsmechanismus in Miniemulsionen anzustoßen, allerdings bei Weitem nicht mit der Effizienz, die mit Mikrowellen erreicht wird – und schon gar nicht mit vergleichbarem Wirkungsgrad. Somit scheinen entweder die Erzeugung weniger Radikale oder eine niedrige Umgebungstemperatur während der Polymerisation oder beide Forderungen zusammen, nicht jedoch die Mikrowellenstrahlung an sich für den gesuchten Mechanismus ausschlaggebend zu sein.

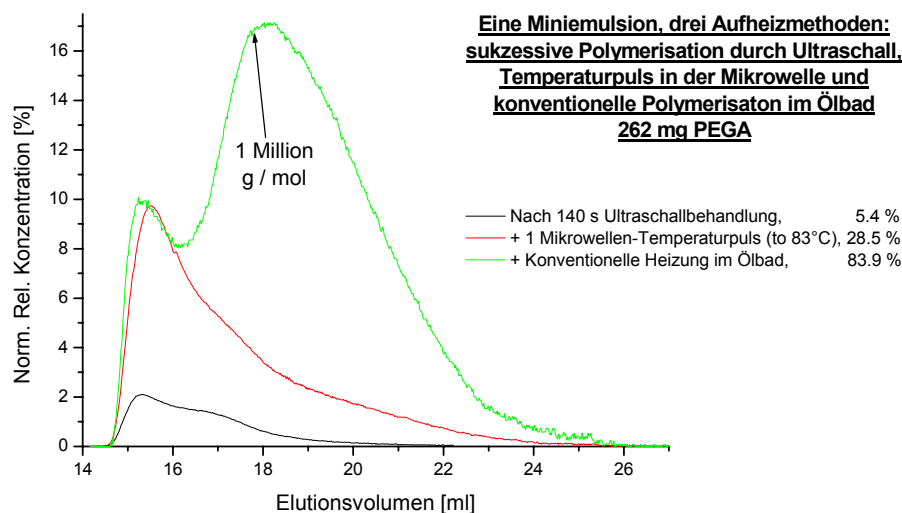


Diagramm 10: Umsatzgewichtetes Elugramm zur Entwicklung der Molmassen einer Probe, in der sukzessive durch Ultraschallbehandlung, einen mikrowelleninduzierten Temperaturpuls und konventionelle Heizung im Ölbad Radikale für die Miniemulsionspolymerisation erzeugt wurde; Initiator: 262 mg (450 μmol) PEGA 200. Der gesuchte Polymerisationsmechanismus kann sowohl durch Ultraschall als auch durch Temperaturpulse in der Mikrowelle ausgelöst werden, nicht jedoch durch konventionelle Heizung.

4.1.3 Das Modell der Polymerisation mit überlebenden Radikalen (Surviving Radical Polymerization)

4.1.3.1 Ungewöhnliche Umsätze in kurzen Reaktionszeiten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Besonderheit des ultrahochmolekularen Polymers eingehend behandelt. Für das wissenschaftliche Verständnis der Vorgänge und die gezielte Optimierung der Reaktionsbedingungen soll nun ein Modell erarbeitet werden. Dazu wird in Tabelle 5 das Heizverfahren, die Zeitdauer oberhalb von 70 °C (Reaktionszeit) und die gesamte Heizzeit miteinander verglichen:

Während die großen Heizraten in allen Mikrowellenexperimenten eine deutliche Zeitersparnis ermöglichen, muß gerade bei mikrowellengepulster, eisgekühlter Polymerisation gefragt werden, ob theoretisch ein so großer Umsatz innerhalb der kurzen Zeit, zu der sich das System oberhalb der Initiatorzerfallstemperatur befindet, überhaupt möglich ist. Überdies ist es paradox, daß das Molekulargewicht mikrowellengepulster Proben wesentlich größer ist als bei konventioneller Heizung. Für große Umsätze bei kurzen Temperaturpulsen wird normalerweise eine große Radikalkonzentration benötigt, die zu vielen Rekombinationen und daher kleinen Molekulargewichten führen sollte. Diesen Fragen wird im nächsten Abschnitt nachgegangen.

	Heizprozedur	Gesamtzeit oberhalb der Zerfalls-T $\approx 70^\circ\text{C}$	Gesamte Heizzeit
Mikrowellenpulse ohne Eiskühlung	4 Mikrowellen-Pulse, 1000 W, à 15 s	240 s	60 s (1000 W)
Mikrowellenpulse mit Eiskühlung	4 bis 5 Mikrowellen-Pulse, 1000 W, à 15 s	100 s	70 s (1000 W)
Quasikonventionelle Mikrowellenheizung	Schnelles Aufheizen +16min. bei ca.100W	16 min.	18 min. (100 W)
Konventionelle Heizung im Ölbad	Ölbad, 75 °C; 55 min.	45 min.	55 min. (75 C, Ölbad)

Tabelle 5: Direkter Vergleich der Reaktionszeiten bei unterschiedlichen Temperaturprofilen. Alle Systeme enthielten mit 450 μmol PEGA auf 30 g Styrolminiemulsion und wurden auf 74 °C erhitzt. Der Endumsatz lag in allen Fällen zwischen 80 % und 93 %.

4.1.3.2 Kinetische Betrachtungen zum Umsatz

Es soll angenommen werden, daß in jedem zweiten Tröpfchen (vergleiche zero-one-Effekt) exakt ein Radikal für die Dauer von 100 s (Zeit oberhalb von 70 °C bei mikrowellengepulsten, eiskühlten Proben) eine Polymerisation ausführt. Aus der kinetischen Wachstumskonstanten $k_p = 480 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ einer wachsenden Polystyrolkette bei mittleren 70 °C^[98] kann berechnet werden, wie lange die Anlagerung einer Monomereinheit dauert. Nimmt man am Reaktionsort in den Tröpfchen die Konzentration reinen Styrol-Monomers von 10 mol / l für die gesamte Dauer der Polymerisation an, so wird man eine zu kurze Polymerisationsdauer errechnen, da im Verlaufe der Reaktion die Monomerkonzentration zugunsten des Polymers abnimmt. Ein realistischer Mittelwert der Monomerkonzentration bei Annahme eines Endumsatzes von 80 % liegt daher bei 6 mol / l. Das Produkt aus mittlerer Monomerkonzentration und Wachstumskonstante k_p ergibt die Zahl an Monomereinheiten, die in einer Sekunde bei 70 °C zu Polymer umgesetzt werden: 2880 Monomereinheiten / s. In 100 s können demnach 288000 Monomereinheiten in jedem zweiten Tröpfchen umgesetzt werden. Betrachtet man ein Styroltröpfchen von 100 nm Durchmesser, so kann man aus Volumen, Dichte und Molmasse die darin enthaltene Zahl an Monomereinheiten errechnen: 3,2 Millionen. Damit wird deutlich, daß unter der Annahme eines Radikals in jedem zweiten Tröpfchen bei einer Polymerisationsdauer von 100 s bei 70 °C ein Umsatz von nicht einmal 5 % möglich ist! Nach den physikalischen Gesetzmäßigkeiten kann demnach allein in der Zeit der Temperaturpulse ein Umsatz von 80 % in keiner Weise erreicht werden.

4.1.3.3 Mechanistische Bedeutung der hochmolekularen Polymermoleküle

Die Molekulargewichte des erzeugten Polymers sind so groß, daß sie mit Hilfe der Volumenausschlusschromatographie GPC nicht nachgewiesen werden können, weil ihr Volumen in Lösung größer ist als das Ausschlussvolumen der verwendeten Kolonne. Da überdies die GPC keine Aussage über den Verzweigungsgrad der Polymere zulässt, wurde eine alternative Methode zur Molekulargewichtsbestimmung der Proben 1 und 4 aus Tabelle 4 herangezogen: die statische Lichtstreuung (SLS).

4.1.3.3.1 Verzweigungsgrad der Polymerketten

In der statischen Lichtstreuung werden Verdünnungsreihen der in THF gelösten Polystyrolprobe bei unterschiedlichen Streuwinkeln untersucht. Da Polystyrol nicht besonders gut in THF löslich ist („ θ -Lösungsmittel“), schwillt es darin nicht beliebig an. Jedes einzelne Polystyrolmolekül bildet bei ausreichender Verdünnung ein Knäuel, dessen Form und Größe die Eigenschaften der Lichtstreuung beeinflussen. Daher kann mit Hilfe der SLS eine Aussage über den Verzweigungsgrad und das Molekulargewicht des Polymers getroffen werden.

Die Auswertung der sog. Zimm-Plots der SLS ergibt für Probe 1 ein Gewichtsmittel der Molmasse von $7,9 \cdot 10^6$ g / mol, die von Probe 4 ein Gewichtsmittel von $6,4 \cdot 10^6$ g / mol aus Gyrationradien von 202 nm bzw. 186 nm. Durch die Größe der Streuzentren muß zu extrem kleinen Streuwinkeln extrapoliert werden, so daß die angegebenen Molekulargewichte Minimalwerte sein dürften. Die algebraische Anpassung der Winkelabhängigkeit, die für so große Polymermoleküle zulässig ist, ergibt eine Steigung von $-1,53$, die sehr gut mit dem theoretischen Wert eines Gauss'schen Knäuels übereinstimmt. Das heißt, daß es sich bei der ultrahochmolekularen Polymerspezies um lineare Polymerketten handelt. Ihre Molmasse ist nicht auf eine Verzweigung der Polymerketten zurückzuführen. Dieser Befund ist von entscheidender Bedeutung für eine Modellvorstellung.

4.1.3.3.2 Das Transferlimit

Radikalübertragung, sog. Transfer, wird bewusst zur Molekulargewichtssteuerung in der radikalischen Polymerisation eingesetzt. Üblicherweise werden dazu spezielle, radikalaktive Transferagenzien eingesetzt, die die Radikale wachsender Polymerketten abstrahieren und dann eine neue Kette starten. Wächst eine Polymerkette in Abwesenheit radikalaktiver Substanzen und ohne die Möglichkeit, mit anderen Radikalen zu rekombinieren, so kann ganz analog eine Radikalübertragung auf ein Monomermolekül erfolgen. (Die Kettenübertragung auf ein anderes Polymermolekül ist vergleichsweise unwahrscheinlich.) Dadurch können in der freien, radikalischen Polymerisation auch unter idealen Bedingungen keine Polymermoleküle unendlicher Kettenlänge erzeugt werden – schließlich ist das Monomer notwendiger Bestandteil des zu polymerisierenden Systems. Die obere physikalische Grenze des Polymerisationsgrades (P_n) ist in der Literatur als Transfergrenze („transfer limit“) bekannt^[99, 100]. Die Wahrscheinlichkeit der Radikalübertragung auf ein Monomermolekül steigt mit steigender Temperatur. Die Transfergrenze kann daher durch eine niedrigere Polymerisationstemperatur zu größeren Werten verschoben werden.

Aus den im Polymer-Handbook angegebenen Werten der Übertragungskonstanten aufs Monomer, C_M , für Styrol kann bei 70 °C eine Transfergrenze von $P_n = 15000$ abgeschätzt werden, was einem Molekulargewicht von $1,5 \cdot 10^6$ g / mol entspricht (Ferington fand $P_n = 16700$ ^[101]). Das Transferlimit für Styrol bei 0 °C liegt dagegen bei 10^7 g / mol^[102, 103].

4.1.3.4 Polymerisation mit überlebenden Radikalen

4.1.3.4.1 Einführung einer neuen Modellvorstellung zur Herkunft des ultrahochmolekularen Polymers

Vergleicht man die Molekulargewichte des in temperaturgepulsten Mikrowellenexperimenten hergestellten Polymers mit den o. g. Werten der Transfergrenze, so muß gefolgert werden, daß dieses Polymer *nicht während* des Temperaturpulses gebildet worden sein kann. Da die nicht temperaturbehandelten Blindproben keinen Umsatz und damit auch kein hochmolekulares Polymer aufweisen, kann der Polymerisationszeitpunkt auch nicht vor dem Temperaturpuls gelegen haben. Somit muß das hochmolekulare Polymer in der Zeit nach dem Temperaturpuls erzeugt worden sein, in der die Probe wieder abgekühlt war.

Führen jedoch zu diesem Zeitpunkt Radikale eine Polymerisation aus, so heißt das, daß sie in ihrem jeweiligen Miniemulsionströpfchen den Temperaturpuls, dem sie ihre Erzeugung verdanken, „überlebt“ haben. Die Radikale, die nach dem Modell eines derartigen Mechanismus die Polymerisation ausführen, sollen daher künftig als „überlebende Radikale“ oder „surviving radicals“ bezeichnet werden, die von ihnen ausgeführte Polymerisation als „surviving radical polymerization“ (SRP). Wegen der großen Zahl autarker Nanoreaktoren erscheint es plausibel, daß gerade in Miniemulsionssystemen Radikale überleben können. So können beispielsweise auch in Latizes, die mit der Emulsionspolymerisation hergestellt wurden, noch nach langer Zeit Radikale nachgewiesen werden, die wegen der Segregation des Systems nicht rekombinieren konnten^[104]. Mit dem Modell überlebender Radikale kann nun auch erklärt werden, warum in gepulst erhitzten Miniemulsionen nach einer Gesamtzeit von 100 s oberhalb von 70 °C Umsätze von 80 % erhalten werden, statt der rechnerisch maximal erreichbaren 5 %: Der größte Teil des Monomers wird in der Zeit nach dem Temperaturpuls zu Polymer umgesetzt, die viel länger ist. In dieser Zeit können keine weiteren Radikale gebildet werden, die durch Rekombination die aktiven Polymerradikale „abschalten“. Das erklärt sowohl die extrem hohen Molekulargewichte, die der Transfergrenze bei niedrigen Temperaturen entsprechen, als auch die gleichzeitig beobachteten, ungewöhnlich hohen Umsätze nach kurzen Verweilzeiten im Mikrowellenofen.

Da überlebende Radikale ohne Rekombination oder Termination in den Miniemulsionströpfchen Polymerketten bilden können, sind sie nicht nur „überlebend“, sondern auch – wie der Name schon sagt – in gewisser Weise „lebenden“ Radikalen ähnlich. In der Literatur sind nur wenige Beispiele quasi-lebender radikalischer Polymerisation bekannt^[105]. Diese Systeme sind zudem für die industrielle Nutzung vergleichsweise wenig praktikabel. Auch Radikalübertragungen können in Abwesenheit von Transferagenzien ausgeschlossen werden, abgesehen von der unvermeidbaren Transfergrenze, die dem unbegrenzten radikalischen Kettenwachstum ein Ende setzt. Die schnelle Abkühlung zu niedrigen Temperaturen ermöglicht dabei besonders hohe Transfergrenzen.

Analogie zu Experimenten bei Raumtemperatur

Die mit überlebenden Radikalen erzeugten Molekulargewichtsverteilungen stimmen mit den Ergebnissen einer völlig anderen Heterophasenpolymerisation überein: der bei Raumtemperatur mit großen Initiatorkonzentrationen über lange Reaktionszeiten ausgeführten Emulsionspolymerisation^[106]. In diesen Versuchen werden durch langsamen Initiatorzerfall sehr wenige Radikale freigesetzt, die Partikel nukleieren können. In den so erzeugten Reaktionsorten

wachsen wie bei der Surviving Radical Polymerisation überwiegend rekombinationsfrei Polymerketten bis zur Transfergrenze heran. Zwar ist in der Emulsionspolymerisation die Diffusion des Monomers zum Reaktionsort notwendig, sie scheint jedoch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein, denn die Molekulargewichtsverteilung ist nahezu identisch mit der in Diagramm 8 dargestellten. Das kann durch die bei niedriger Temperatur kleine Propagationskonstante erklärt werden.

Es fällt auf, daß sogar in diesen Experimenten eine „niedermolekulare“ Schulter bei ca. 10^6 g/mol auftritt. Diese wird auf Rekombinationsprozesse zurückgeführt – möglicherweise sogar von Radikalen desselben nach einem Initiatorzerfall freigesetzten Radikalpärchens, von denen eines eine Polymerkette startet, während das andere nach kurzem Aufenthalt in der Wasserphase wieder in das Partikel eintritt. Eine völlige Vermeidung der „niedermolekularen“ Spezies kann somit auch in der Surviving Radical Polymerization nicht erwartet werden²⁰.

4.1.3.4.2 Erklärungsmodell zur Umschlagskonzentration – die Herkunft der niedermolekularen Spezies

In Versuchen mit unterschiedlichen Konzentrationen an AIBN wurde eine Umschlagskonzentration beobachtet (siehe Diagramm 5). Wird die Initiatorkonzentration bis zu dieser Umschlagskonzentration erhöht, so werden größere Umsätze erzielt. Dabei verändert sich die Form der Elugramme (Molmassenverteilungen) nicht. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß mehr Initiator in gleichartigen Temperaturpulsen mehr Radikale erzeugen kann, die an mehr Reaktionsorten dieselben Prozesse ausführen. Dieser Vorstellung zufolge herrscht bis zur Umschlagskonzentration ein Zustand idealer Verdünnung, bei dem Rekombinationen in vernachlässigbarem Maß stattfinden.

Wird die Initiatorkonzentration über den Umschlagswert hinaus erhöht, so werden so viele Radikale erzeugt, daß Rekombinationsprozesse auftreten, die bei kleinerer Konzentration nicht beobachtet wurden. Das führt zu einer Polymerspezies kleineren Molekulargewichts – einem Rekombinationsprodukt. Für dieses Modell spricht, daß nach einem Temperaturpuls die rechnerisch freigesetzte Radikalzahl sehr klein ist, während in einer Miniemulsion die Zahl der Reaktionsorte groß ist.

Ausschlaggebend für die Umschlagskonzentration muß neben der Zahl vor allem die räumliche Verteilung der Radikale im System sein. Durch ungünstige Radikalverteilungen, können daher schon bei relativ geringer Zahl aktiver Radikale Rekombinationsprozesse auftreten, was zu den relativ kleinen Umschlagskonzentrationen von AIBN und V59 führt. Die resultierenden Umsätze pro Temperaturpuls sind deshalb relativ zu PEGA 200 kleiner²¹.

²⁰ *Anmerkung:* Bei den untersuchten Miniemulsionssystemen ist der Umsatz durch den Initiatorzerfall bei Raumtemperatur vernachlässigbar. Dies wurde stets durch Blindversuche überprüft.

²¹ *Anmerkung:* Die Tatsache, daß bei Verwendung geringerer AIBN-Konzentrationen erst im zweiten Puls ultrahochmolekulares Polymer auftritt (siehe Diagramm 4), kann durch inhibierende Verunreinigungen erklärt werden.

4.1.3.4.3 Kinetische Betrachtungen zur Herkunft des Polymers mittleren Molekulargewichts

Die Herkunft des ultrahochmolekularen Polymers kann durch überlebende Radikale erklärt werden, die niedermolekulare Spezies wird auf Rekombinationsvorgänge zurückgeführt. Doch welcher Polymerisationsmechanismus liegt dem mittleren Peak in allen Elugrammen zugrunde, der für Polymer von 10^6 g / mol steht?

Nach Saha et al. liegen die Transfergrenzen von Polystyrol bei den für die Mikrowellenpulse typischen Temperaturen von 80 °C bis 90 °C gerade bei dem o. g. Wert von 10^6 g / mol^[107]. Daher liegt die Hypothese nahe, daß es sich hierbei um das Produkt handelt, das sich ohne Rekombination während des Temperaturpulses bildet. Erstaunlich ist allerdings die klare Trennung zwischen dem ultrahochmolekularen Surviving Radical Polymer und dieser Spezies.

Sie ist anhand der Wachstumskonstanten k_p von Styrol bei unterschiedlichen Temperaturen zu verstehen: Während das Wachstum einer Polymerkette bis zu ihrer Transfergrenze bei 80 °C ($P_n = 10^4 \approx M_w = 10^6$ g / mol) gut zwei Sekunden dauert, ist eine von überlebenden Radikalen bei 0 °C ($P_n = 10^5 \approx M_w = 10^7$ g / mol) gebildete Polymerkette erst nach ca. 15 Minuten abgeschlossen. (Diese Zeiten sind Minimalwerte, denen die maximal mögliche Styrolkonzentration von 10 mol / l eines völlig unumgesetzten Styroltröpfchens zugrunde liegt.) Damit ist die klare Trennung der Peaks der beiden Polymerspezies verständlich.

Mit diesen Werten kann abgeschätzt werden, daß in einem Monomertröpfchen während eines Temperaturpulses von 12 s ungefähr 6 Polymerketten von 10^6 g / mol gebildet werden, bevor – nach Kühlung im Eisbad – nur noch ultrahochmolekulares Polymer gebildet wird. Für einen Gesamtumsatz von 20 % müssen 50 % der Monomertröpfchen zu 40 % umgesetzt werden. Aus der in einem Tröpfchen enthaltenen Styrolmenge kann errechnet werden, daß dann noch ungefähr 12 Polymerketten von 10^7 g / mol von einem überlebenden Radikal gebildet werden. Bei 0 °C dauert die Surviving Radical Polymerization damit ungefähr 3 Stunden, bei Raumtemperatur für gleichen Umsatz entsprechend der größeren Propagationskonstante kürzer. Falls einige Tröpfchen nur unvollständig, aber andere dafür fast vollständig umgesetzt werden, kann es in letzteren zu längeren Polymerisationszeiten als den errechneten kommen²².

Voraussetzungen für die Erzeugung überlebender Radikale

Aus diesem Modell lassen sich nun die für die Erzeugung überlebender Radikale wichtigen Parameter ableiten, um die Prozessbedingungen im Sinne besserer Ausbeuten gezielt verändern zu können. Dies ist umso wichtiger als unterschiedliche Datensätze durch die Streuung der Ergebnisse nicht gut miteinander vergleichbar sind. Schlüsselfaktoren der Surviving Radical Polymerization sind insbesondere:

1. Die Zahl der Tröpfchen – und somit die Zahl der Reaktionsorte.
2. Die Heizprozedur.
3. Der Einfluß von radikalaktiven Verunreinigungen.

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse, die bei Veränderung dieser drei Faktoren erhalten wurden, und die Schlussfolgerungen daraus beschrieben.

²² Anmerkung: Die Polymerketten von 10^6 g / mol Molekulargewicht haben im Vergleich zum Surviving Radical Polymer nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf das aus der SLS erhaltene Gewichtsmittel der Molmasse.

4.1.4 Optimierung des Systems anhand der Modellvorstellung

4.1.4.1 Änderung der Tensidmenge

Es ist bekannt^[8], daß durch eine Erhöhung der Tensidmenge vor der Miniemulgierung eine größere spezifische Oberfläche stabilisiert werden kann. Dadurch sinkt die Größe der hergestellten Miniemulsionströpfchen und gleichzeitig steigt ihre Anzahl, was Einfluß auf die Ausbeute an überlebenden Radikalen haben kann. Daher wurden ansonsten gleichartigen Miniemulsionen mit Hexadecan als Ultrahydrophob unterschiedliche SDS-Mengen zwischen 37 mg und 1200 mg zugesetzt (die Standardrezeptur enthält 74 mg). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt dargestellt.

Name	Initiator	SDS-Menge	Pulszahl	Umsatz [%]	M _w [g / mol]
AIBN-1	450 µmol AIBN	37 mg	1	2,6	1,340 * 10 ⁶
			5	25,6	0,947 * 10 ⁶
AIBN-2	450 µmol AIBN	300 mg	1	14,5	1,437 * 10 ⁶
			5	47,7	0,954 * 10 ⁶
PEGA-1	450 µmol PEGA 200	37 mg	1	8,0	1,576 * 10 ⁶
			5	60,8	1,569 * 10 ⁶
PEGA-2	450 µmol PEGA 200	1200 mg	1	41,7	1,063 * 10 ⁶
			5	62,0	0,995 * 10 ⁶

Tabelle 6: Ergebnisse der Surviving Radical Polymerization bei Zugabe kleiner und großer Tensidkonzentrationen vor der Ultraschallprozedur zur Veränderung der Tröpfchenzahl und -größe.

Der wesentliche Effekt größerer Tensidmengen besteht in einem im ersten Puls gesteigerten Umsatz. Dies ist verständlich, da dadurch eine größere Zahl an Reaktionszentren für die Polymerisation zur Verfügung steht, so daß in der gleichen Zeit mehr Polymer gebildet werden kann. Aber auch die Proben mit weniger SDS erreichen nach fünf Pulsen große Umsätze, der Umsatz pro Puls steigt gerade bei diesen Proben von Puls zu Puls. Dies kann durch die Notwendigkeit erklärt werden, eine ausreichende Zahl an Reaktionsorten zu bilden, um große Umsätze zu erzeugen. Sowohl in den Versuchen mit wenig SDS als auch in denen mit viel SDS wurden nach fünf Pulsen vergleichbare Umsätze gefunden (insbesondere bei PEGA-1 und PEGA-2, Tabelle 6). Ein ähnlicher Effekt tritt in nicht miniemulgierten Systemen auf, die durch einfache Rührung nach den Prinzipien der Emulsionspolymerisation durch mikrowelleninduzierte Temperaturpulse umgesetzt werden. Auch hier können überlebende Radikale bei Verwendung von PEGA 200 nach einer vermutlich für die Nukleation erforderlichen Induktionsperiode von acht Mikrowellenpulsen nachgewiesen werden. Während der ersten Pulse bleiben die Umsätze – wie auch bei Verwendung von wenig SDS – sehr klein, danach erhält man jedoch nach Umsatz und Molmasse die gleichen Ergebnisse wie in der Surviving Radical Polymerization von Miniemulsionen. Die Miniemulgierung ersetzt somit den in der Emulsionspolymerisation notwendigen Nukleationsschritt.

Diesen Ergebnissen zufolge beeinflusst die Veränderung der Tröpfchengröße die Bildung ultrahochmolekularen Polymers nicht maßgeblich²³. Eine Verschiebung des Polymerisationsmechanismus zu größeren Ausbeuten an Surviving Radical Polymer ist durch größere Tensidkonzentrationen nicht möglich.

4.1.4.2 Änderung des Ultrahydrophobs – Miniemulsionen in neuer Qualität

Bei der systematischen Untersuchung der Tröpfchengrößen von unpolymerisierten Styrolminiemulsionen im Rahmen eines anderen in dieser Arbeit beschriebenen Projektes wurden unter dem Mikroskop große Tröpfchen mit Durchmessern von einigen Mikrometern entdeckt (siehe Abschnitt „Polymerisation von miniemulgierten TiO₂-Suspensionen“, kurz Suspensionsprojekt). Da bereits ein Tröpfchen mit 1 µm Durchmesser das 1000fache Volumen eines 100 nm-Tröpfchens hat, wird durch ihr Vorhandensein die Gesamtzahl der Tröpfchen und damit auch die der für die Surviving Radical Polymerization zur Verfügung stehenden Reaktionsorte deutlich vermindert. Der Einsatz von o-Terphenyl (oTp) statt Hexadecan, der ebenfalls im Suspensionsprojekt beschrieben wird, kann effektiv das Auftreten solcher mikrometergroßen Tröpfchen unterbinden. Das verspricht eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse auch in der Surviving Radical Polymerization. Für 30 g 20 %iger Styrolminiemulsion wurde eine optimale Menge von 0,5 g oTp ermittelt; die Teilchengröße beträgt dann knapp 150 nm.

Diagramm 18 zeigt ein umsatzgewichtetes Elugramm, für das eine oTp-stabilisierte Miniemulsion in der Surviving Radical Polymerization verwendet wurde (diese Verbesserung wurde erst am Ende der Forschung eingeführt). Es wurde ultrahochmolekulares Polymer erzeugt, was auf sehr gute Ausbeuten an überlebenden Radikalen hindeutet. Auch der Umsatz liegt bei hervorragenden Werten, aber noch im Rahmen der Fehlergrenzen bei der Verwendung von Hexadecan.

Durch die Veränderung des Ultrahydrophobs können Miniemulsionen einheitlicherer Tröpfchengrößenverteilung für eine verbesserte Surviving Radical Polymerization erzeugt werden. Die Ergebnisse mit oTp sind äußerst vielversprechend für die weitere Optimierung.

4.1.4.3 Der Einsatz radikalaktiver Substanzen

Es gibt drei wesentlichen Typen radikalaktiver Substanzen, für die ein Einfluß auf die Surviving Radical Polymerization erwartet wird: Inhibitoren, Verzögerer (Retarder) und Transferagenzien. Zwei Faktoren dürften für ihre Wirkung wichtig sein: die Polarität / Amphiphilie, die für die Verteilung im Zweiphasensystem entscheidend ist, und die Übertragungskonstante C der eingesetzten Komponenten, die die Affinität der Substanz zu freien Radikalen beschreibt. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse weisen zum Teil erhebliche Verbesserungen der Ausbeute an überlebenden Radikalen auf. Sie können mit zwei unterschiedlichen Wirkungsmodellen beschrieben werden, denen die Hypothese einer Veränderung der Zeit bzw. des Ortes der Radikalfreisetzung zugrunde liegt.

²³ *Anmerkung:* Allenfalls im Versuch PEGA-1 wird mehr Surviving Radical Polymer als in seinem Vergleichsexperiment PEGA-2 gebildet, das jedoch wegen der extrem hohen SDS-Konzentration bereits Eigenschaften einer Mikroemulsion aufweisen dürfte. In der Mikroemulsionspolymerisation können durch stete „fusion-and-fission“-Prozesse der geschwollenen Mizellen keine überlebenden Radikale gebildet werden.

4.1.4.3.1 *Inhibitoren*

Es soll geprüft werden, ob mit Hilfe von Inhibitoren Radikale in der kontinuierlichen Phase zu deaktivieren sind, so daß deren Rekombination mit den überlebenden Radikalen in den Miniemulsionströpfchen vermieden wird. Dies wäre an einer Steigerung der Ausbeute erkennbar. Die Polymerisation einer mit einem öllöslichen oder amphiphilen Inhibitor versetzten Miniemulsion wurde nicht näher untersucht. Da in diesem Fall Radikale zwangsläufig in den Monomertröpfchen, also am Polymerisationsort, inhibiert würden, wäre ein Umsatz ausgeschlossen.

Als wasserlösliche Inhibitoren wurden die Inhibitoren Natriumnitrit und Fremi's Salz untersucht, die gleichermaßen extrem hydrophile Nitrit-Ionen freisetzen. Sowohl die Umsätze als auch das mittlere Molekulargewicht sinken mit steigender Inhibitorkonzentration. Ultrahohe Molekulargewichte durch überlebende Radikale treten auch bei sehr geringen Konzentrationen nicht auf. Daher ist es wahrscheinlich, daß der Inhibitor seinem Verteilungsgleichgewicht entsprechend auch zu einem geringen Teil in der Grenzphase voliegt und dort Radikale fangen kann. Die umsatzmindernde Wirkung kann zudem durch das Einfangen amphiphiler Radikale erklärt werden, die vom Tröpfchen ihrer Entstehung zu einem radikalfreien Tröpfchen wandern. Bei Zugabe von sehr viel Inhibitor wird die elektrostatische Emulsionsstabilisierung unwirksam und das System bricht zusammen.

Die oben genannte Hypothese, daß Radikale am Ende des Temperaturpulses von Tröpfchen zu Tröpfchen vagabundieren und durch geringe Konzentrationen wasserlöslichen Inhibitors eingefangen werden können, konnte mit den verwendeten Inhibitoren nicht verifiziert werden.

4.1.4.3.2 *Verzögerer (Retarder)*

Retarder werden oft als „schlechte Inhibitoren“ bezeichnet, die Übergänge sind fließend. „Als Retarder wirken Kettenüberträger, die wenig reaktive Radikale bilden.“ (Zitat^[33]) Sie fangen zunächst Radikale ein und halten sie für längere Zeit gefangen. Im Gegensatz zu Inhibitoren können die stabilisierten Radikale dann jedoch eine Monomereinheit anlagern und damit verspätet die Polymerisation starten. Daher senken sie ebenso wie klassische Transferagenzien den Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Im Folgenden wird beispielhaft der Einfluß des wasserlöslichen bis amphiphilen Retarders DHBS auf die Surviving Radical Polymerization beschrieben.

4.1.4.3.2.1 **Dihydroxybenzolsulfonsäure (DHBS) – ein amphiphiler (wasserlöslicher) Retarder**

Das Kaliumsalz der p-Dihydroxybenzolsulfonsäure (DHBS) hat große Ähnlichkeit mit dem für die Inhibierung der ungewünschten Polymerisation von Styrol während der Lagerung verwendeten tert-Butylcatechol, einem klassischen und sehr effektiven Inhibitor. Die Strukturen der beiden Substanzen und ihrer Radikale sind in Abbildung 15 dargestellt.

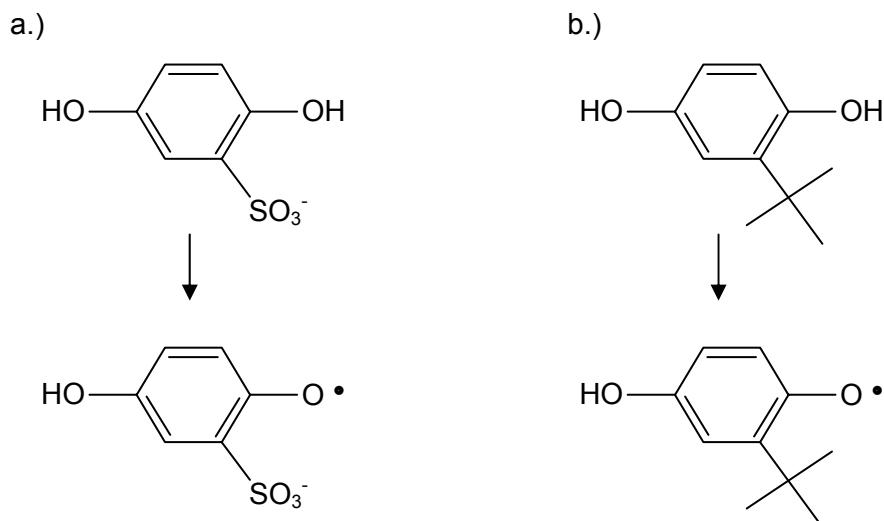


Abbildung 15: Strukturformeln des Inhibitors tert-Butylcatechol und des Retarders DHBS sowie ihrer Radikale nach Übertragung eines Wasserstoffradikals. Während t-Butylcatechol durch sterische Hinderung sein Radikal nicht an Monomereinheiten übertragen kann, ist dies bei DHBS möglich. Letzteres ist durch die Sulfonatkopfgruppe wasserlöslich und durch den organischen Rest amphiphil.

tert-Butylcatechol bildet durch den tert-Butylsubstituenten sterisch außerordentlich stark gehinderte Radikale aus, die infolgedessen nicht auf Monomereinheiten übertragen werden können; es wirkt als Inhibitor. DHBS dagegen weist diese sterische Hinderung nicht auf, es kann daher sein Radikal auf Monomere übertragen. Dadurch wirkt es als Verzögerer. Es ist wasserlöslich, wenn es als Sulfonat dissoziiert vorliegt, bekommt aber durch seinen organischen Rest einen amphiphilen Charakter, der auch – weniger ausgeprägt – seinen Radikalen zueigen sein dürfte. Die Amphiphilie von DHBS bietet gegenüber dem für die Styrolpolymerisation klassischen Retarder Nitrobenzol erhebliche Vorteile bei der Arbeit in Miniemulsionen, z. B. durch die Möglichkeit der Nachführung.

4.1.4.3.2.2 Die Auswirkung der DHBS-Zugabe auf die Surviving Radical Polymerization

Um den Einfluß von DHBS auf die mikrowellengepulste Miniemulsionspolymerisation zu ermitteln, wurde die Konzentration in einem weiten Bereich variiert. Diagramm 11 stellt die Ergebnisse dar, die durch Zugabe unterschiedlicher, kleiner DHBS-Mengen zu 5 g-Fractionen derselben Miniemulsion erhalten wurden.

Man erkennt deutlich, daß die Zugabe von DHBS die Bildung des auf überlebende Radikale zurückzuführenden ultrahochmolekularen Polymers unterstützt und die Bildung der auch durch konventionelle Heizung erhaltenen Spezies mit 10^6 g / mol Molekulargewicht einschränkt. Gleichzeitig tritt die von der Surviving Radical Polymerization ohne Additive her bekannte Verbesserung des Umsatzes ein. Es konnte nachgewiesen werden, daß DHBS die Bildung überlebender Radikale bereits im Submikrogrammbereich (auf 5 g Probe) stabilisieren kann (Ergebnisse nicht dargestellt). DHBS greift somit deutlich in den Polymerisationsmechanismus ein.

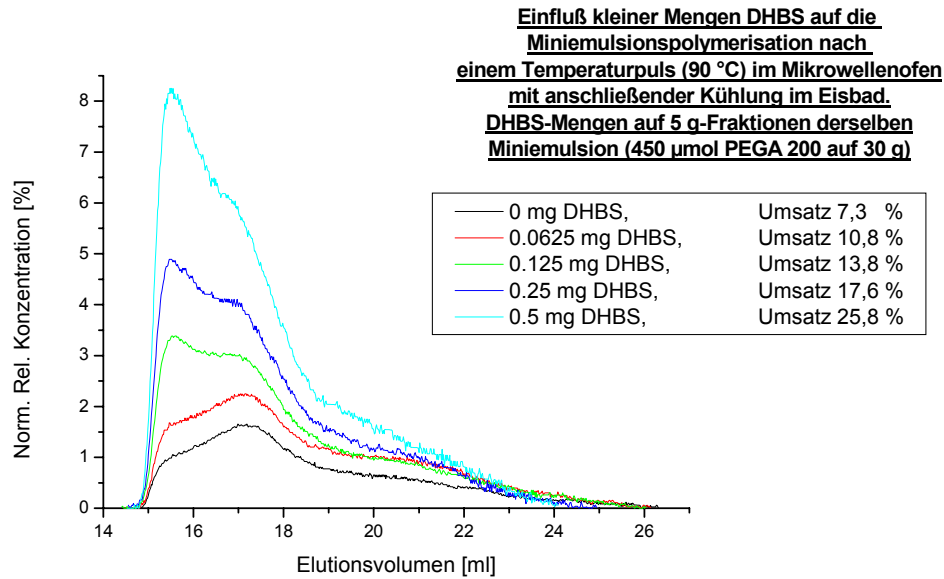


Diagramm 11: Durch die Zugabe von kleinen Mengen DHBS kann die Ausbeute an überlebenden Radikalen deutlich gesteigert werden.

In den Versuchen zu Diagramm 11 wurde offensichtlich noch nicht die DHBS-Menge für maximale Umsatz- und Molekulargewichtssteigerung zugegeben. Diagramm 12 stellt daher die umsatzgewichteten Elugramme bei Zugabe größerer DHBS-Mengen dar.

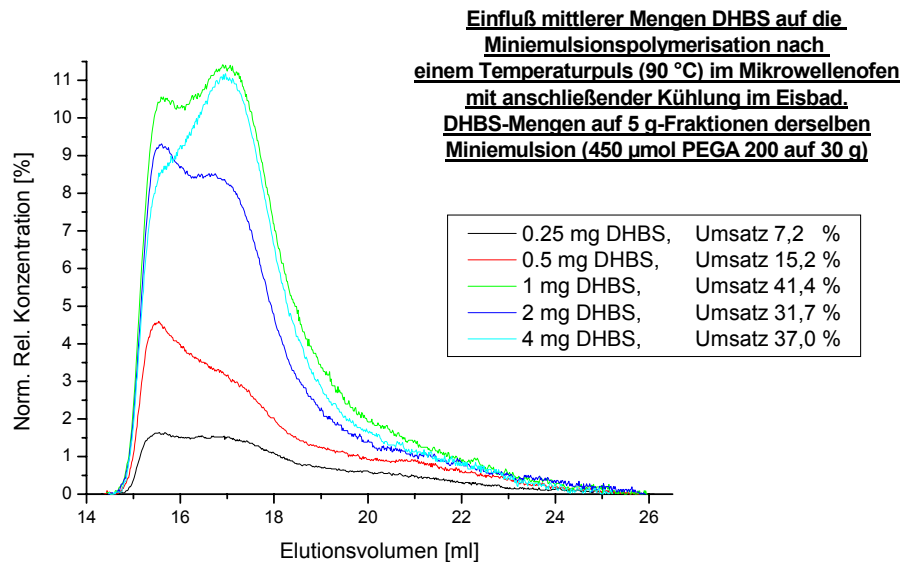


Diagramm 12: Werden mittlere DHBS-Konzentrationen zugegeben, so wird zunehmend weniger ultrahochmolekulare Spezies zugunsten eines Molekulargewichts um 10^6 g / mol bei nach wie vor hervorragenden Umsätzen erzeugt.

Durch die Zugabe von bis zu 0,5 mg DHBS wird wiederum der Polymerisationsmechanismus der überlebenden Radikale zunehmend favorisiert, Molekulargewicht und Umsatz steigen deutlich. Zwar steigt der Umsatz bei Zugabe von bis zur 1 mg DHBS weiter deutlich an, jedoch geht – vor allem bei weiterer Erhöhung der DHBS-Menge auf 4 mg – der Anteil an ultrahochmolekularem

Polymer zugunsten von Molekulargewichten um 10^6 g / mol zurück. Der maximale Umsatz tritt stets bei der DHBS-Konzentration auf, die zur Bildung von etwas mehr Polymer mit 10^6 g / mol als ultrahochmolekularer Spezies führt.

Die oben dargestellten Effekte wurden auch in einer anderen Versuchsreihe deutlich. Dabei wurden auch sehr große Mengen an DHBS (25 mg auf 5 g Probe) untersucht, bei denen gar keine ultrahochmolekulare Spezies mehr erzeugt wird. Eine monomodale Molmassenverteilung um 10^6 g / mol tritt auf, die stark an Experimente mit konventioneller Heizung erinnert. Mit der dabei beobachteten Abnahme des mittleren Molekulargewichts geht ein Rückgang des Umsatzes auf ca. 2/3 des Maximalwertes einher.

4.1.4.3.2.3 Der Einfluß des DHBS-Zugabezeitpunktes auf die Surviving Radical Polymerization

Um den Wirkungszeitpunkt von DHBS zu ermitteln, wurden Styrol-Miniemulsionsproben mit 450 μ mol PEGA 200 in 5 g-Fractionen aufgeteilt. Im Vergleich zu einer Fraktion, zu der gar kein DHBS zugegeben wurde (Blindprobe), konnte – wie oben beschrieben – durch Zugabe von DHBS-Lösung vor dem mikrowelleninduzierten Temperaturpuls der Umsatz durch größere Ausbeuten an überlebenden Radikalen deutlich gesteigert werden. Wurden gleiche Mengen DHBS-Lösung unterschiedlicher Konzentration unmittelbar nach dem Ende der Mikrowellenbestrahlung in die noch heiße Emulsion gegeben (Nachführung), so ergab sich eine Steigerung des Umsatzes im Vergleich zum Blindexperiment, die jedoch nicht ganz so groß war wie in den Versuchen, in denen DHBS bereits während des Temperaturpulses in der Miniemulsion enthalten war. Gleiches gilt, wenn DHBS in Kombination mit klassischen Transferagenzien eingesetzt wird.

Somit ist nachgewiesen, daß DHBS seine umsatzsteigernde Wirkung vor allem während der Zeit erhöhter Temperatur und somit während der Radikalfreisetzung entfaltet und nicht etwa danach. Gleichzeitig fällt auf, daß relativ weniger ultrahochmolekulares Polymer bei Zugabe vor dem Temperaturpuls erzeugt wurde als bei der Zugabe danach.

4.1.4.3.2.4 Modell zum Wirkungsmechanismus von DHBS

Aus der eingangs beschriebenen Wirkungsweise von Retardern lassen sich zwei wesentliche Eigenschaften von DHBS vorhersagen, die für Umsatz und Molekulargewicht eine Rolle spielen:

1. Die Bildung stabiler „schlafender“ Radikale, die erst nach einer Weile eine Polymerisation starten. Dadurch wird der Zeitpunkt der Radikalfreisetzung beeinflusst.
2. Die Möglichkeit, wie klassische Transferagenzien Kettenübertragungen auszuführen und somit die mittlere Molmasse zu senken.

Die für die Surviving Radical Polymerization entscheidende Wirkung von DHBS dürfte darin bestehen, während des Temperaturpulses gebildete Radikale einzufangen und dadurch im schlafenden Zustand vor der Rekombination mit anderen Radikalen zu schützen. Da die Rekombination mit dem Quadrat der Radikalkonzentration steigt, reicht es aus, wenn die Radikale schon sehr kurze Zeit nach der schockartigen Abkühlung im Eisbad wieder freigesetzt werden, da dann keine weiteren Initiator-moleküle mehr zu Radikalen zerschlagen werden und somit die Gefahr

der sofortigen Rekombination wesentlich herabgesetzt ist²⁴. Es ist möglich, daß hydrophile DHBS-Radikale u. U. ebenso wie KPS-Radikale darauf angewiesen sind, zunächst in der Wasserphase Monomereinheiten anzulagern, um als Oligomerradikale hydrophob genug für den Eintritt in ein Tröpfchen zu werden. Die so gebildeten Radikale können beim Eintritt in radikalfreie Monomertröpfchen die Polymerisation starten und führen so zu einer verbesserten Ausbeute an überlebenden Radikalen, zumal in den oben dargestellten Versuchen ohne die Zugabe von DHBS weitaus weniger als die Hälfte der Tröpfchen ein überlebendes Radikal enthielt. Dieses Modell kann die Umsatzsteigerung bei gleichzeitig verbesserter Ausbeute an ultrahochmolekularem Polymer („Surviving Radical Polymer“) durch die Zugabe von kleinen DHBS-Konzentrationen erklären. Gegenwärtig ist nicht abschließend geklärt, warum bei großen DHBS-Konzentrationen das mittlere Molekulargewicht bei ca. 10^6 g / mol liegt und gar kein ultrahochmolekulares Polymer gebildet wird. Zwei vermutlich gleichzeitig ablaufende Effekte können dafür verantwortlich sein:

1. Der Polymerisationsgrad des Surviving Radical Polymers wird durch die nicht mehr vernachlässigbare Transferaktivität des Retarders gesenkt. DHBS wirkt effektiv als Kettenüberträger.
2. Das Elugramm gleicht dem einer durch konventionelle Heizung polymerisierten Probe. Dies deutet auf eine über lange Zeiträume gleichmäßigen Freisetzung schlafender Radikale hin, die vom DHBS gespeichert wurden; das Molekulargewicht von 10^6 g / mol ist durch die korrespondierende kinetische Kettenlänge bestimmt. Der Polymerisationsgrad ist somit nicht durch Transfer sondern durch Rekombination bestimmt.

Für die zweite Erklärung spricht, daß bei Zugabe gleicher Mengen an DHBS nach dem Temperaturpuls im Verhältnis mehr ultrahochmolekulares Polymer gebildet wurde als wenn die Zugabe vor dem Puls erfolgte. Träfe die erste Erklärung zu, so würde durch die langen Polymerisationszeiten überlebender Radikale mit gleichartigen Ergebnissen gerechnet. Das Modell zur Wirkung von DHBS besagt, daß durch den effektiv veränderten Zeitpunkt der Radikalfreisetzung die Ausbeute der Surviving Radical Polymerization deutlich verbessert werden kann. Der Retarder fängt Radikale zum Zeitpunkt hoher Temperaturen und damit großer Radikalkonzentrationen ein und setzt sie später frei, wenn eine Rekombination wesentlich weniger wahrscheinlich ist. Damit steigen die Chancen, daß ein gebildetes Radikal tatsächlich die Polymerisation in einem Tröpfchen startet.

4.1.4.3 Transferenzen

Klassische Transferenzen sind ebenso wie Retarder Kettenüberträger. Im Gegensatz zu Retardern sind jedoch die gebildeten Radikale weniger stabil und können sehr schnell durch Anlagerung von Monomereinheiten eine neue Polymerisationskettenreaktion starten. Daher ist ein veränderter Zeitpunkt der Radikalfreisetzung nicht zu erwarten. Transferenzen werden für die Einstellung des Molekulargewichtes und somit für die Verbesserung von Materialeigenschaften sowie für die Endfunktionalisierung von Polymerketten verwendet. Im Sinne einer vielseitigen Anwendbarkeit der Surviving Radical Polymerization wäre es wünschenswert, die hervorragenden

²⁴ *Anmerkung:* Die Kürze der Temperaturpulse in der Surviving Radical Polymerization kann Veränderungen bewirken, die in herkömmlichen Systemen nicht beobachtet werden können.

Raum-Zeit-Ausbeuten durch überlebende Radikale mit der Molekulargewichtssteuerung durch Transferenzen zu kombinieren.

4.1.4.3.3.1 Grundlegende Wirkungsmechanismen von Transferenzen

Transferenzen sind Moleküle, die durch Übertragung eines Molekülteils auf ein Radikal unter Bildung eines neuen Radikals zerfallen können, selbst aber keine Radikale generieren können. Dabei bleibt die Gesamtradikalzahl konstant. Übertragen wird stets der Molekülteil, der als Radikal weniger stabil ist. Im Falle der häufig verwendeten Thiole wird ein Wasserstoffradikal auf ein wachsendes Polymerradikal übertragen, dessen Wachstum dadurch beendet wird. Zum Start einer neuen Polymerkette steht nun das organische Thioradikal zur Verfügung. Für die Untersuchung des Wirkortes wurden Transferenzen mit unterschiedlicher Polarität der gebildeten Radikale gewählt (siehe Tabelle 7). Um den Einfluß der Natur der übertragenen Gruppe zu untersuchen wurden neben Thiolen auch ein Thioether, ein Disulfid sowie ein Sulfon gewählt. So kann ermittelt werden, ob beispielsweise eine mikrowellenspezifische Anregung der Thiolbindung einen Einfluß auf das Ergebnis hat. Die Übertragungskonstante C_X ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Radikal auf ein Transferenzmolekül im Vergleich zu einem Monomermolekül übertragen wird. Sie ist für ein gegebenes Transferens vom eingesetzten Monomer abhängig. Die Werte der im Folgenden verwendeten Transferenzen für Styrol sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Transferenz	C_X	bei Temperatur [°C]	Polarität
Ethanethiol ^[108]	17.1	50	wasserlöslich
2,2'-Thiodiethanol	vermutlich 10^{-2}	-	wasserlöslich
Dodecanthiol ^[102, 109, 110]	14.8 and 19.0	60	öllöslich
Diphenyldisulfid ^[111]	0.147	60	öllöslich
Penylsulfon ^{*) [112]}	0.021	50	öllöslich

Tabelle 7: Übertragungskonstanten C_X und Polarität der in dieser Arbeit verwendeten Transferenzen. *) Phenylsulfon hat eine geringe Übertragungsaktivität, ist aber kein klassisches Transferens.

4.1.4.3.3.2 Die Auswirkung der Zugabe wasserlöslicher Transferenzen

In Diagramm 13 ist exemplarisch für wasserlösliche Transferenzen der Einfluß von Ethanethiol auf die Surviving Radical Polymerization dargestellt.

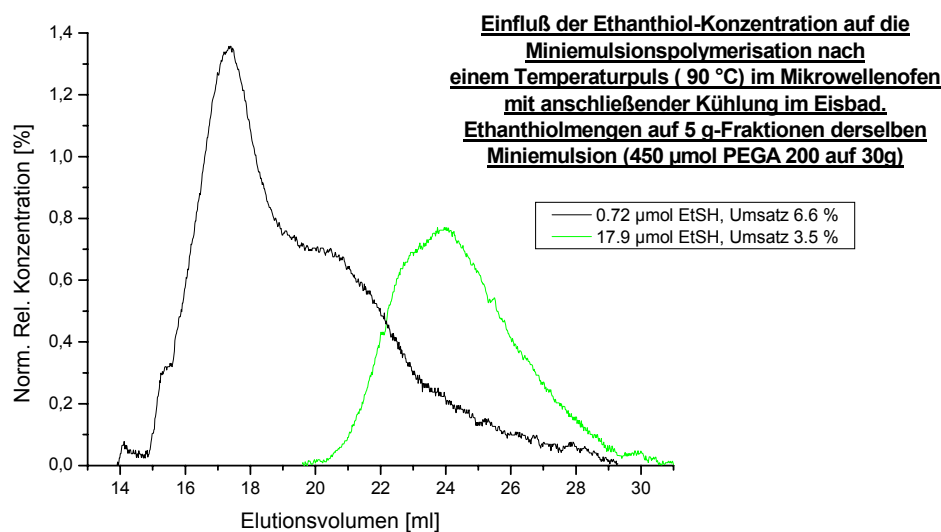


Diagramm 13: Einfluß kleiner Mengen an Ethanethiol auf die Surviving Radical Polymerization: Es ist möglich, durch Nachführung wasserlöslicher Transferagenzien das Molekulargewicht einzustellen.

Offensichtlich sind wasserlösliche Transferagenzien in der Lage, das erzeugte Molekulargewicht zu steuern, was auf ihr Vorhandensein auch in den Monomertröpfchen durch das Verteilungsgleichgewicht hindeutet. So lag das Gewichtsmittel der Molmasse bei 0,72 µmol Ethanethiol auf 5 g Probe bei $1,075 \cdot 10^6$ g / mol, und sank auf $0,05 \cdot 10^6$ g / mol bei Verwendung von 17,9 µmol. Die Bimodalität bei der geringen Konzentration an Ethanethiol kann durch seine hohe Transferaktivität und die geringe Menge zurückgeführt werden: Bereits zu Beginn der Polymerisation wird es fast vollständig verbraucht, danach wird vom Transferagens fast unbeeinflusstes Polymer von überlebenden Radikalen gebildet. Die übriggebliebenen, sehr geringen Ethanethiolkonzentrationen können noch die Bildung ultrahochmolekularen Surviving Radical Polymers verhindern.

Thiodiethanol zeigt qualitativ sehr ähnliche Ergebnisse. Aufgrund seiner geringeren Übertragungskonstante ist bei vergleichbaren Konzentrationen jedoch der Einfluß auf das Molekulargewicht viel geringer. Eine Bimodalität wurde hier nicht beobachtet. Somit ist es prinzipiell möglich, das Molekulargewicht durch Nachführung wasserlöslicher Transferagenzien zu steuern. Die Tatsache, daß der Umsatz bei größeren Ethanethiolkonzentrationen zurückgeht, dürfte auf den Transport überlebender Radikale aus den Tröpfchen in die Wasserphase zurückzuführen sein, wo sie rekombinieren können und somit für die weitere Polymerisation nicht mehr zur Verfügung stehen. Dadurch ist Ethanethiol nicht besonders gut geeignet für die Kombination mit der Surviving Radical Polymerization.

4.1.4.3.3 Die Auswirkung der Zugabe öllöslicher Transferagenzien

Öllösliche Transferagenzien sollten im Gegensatz zu wasserlöslichen nicht in der Lage sein, Radikale aus den Monomertröpfchen zu transportieren und dadurch den Umsatz mindern. Da sie überwiegend in den Tröpfchen vorliegen, dürfte das Molekulargewicht durch sie effizienter gesteuert werden können als bei Verwendung wasserlöslicher. Sie erscheinen daher besser geeignet für die Polymerisation mit überlebenden Radikalen. Ein Nachteil ist jedoch, daß sie dem System

noch vor dem Miniemulgierungsschritt zugeführt werden müssen und nicht nachgeführt werden können.

Die drei in dieser Arbeit verwendeten öllöslichen Transferagenzien Dodecanthiol, Diphenyldisulfid und Phenylsulfon (= Diphenylsulfon) sind in der Reihenfolge abnehmender Übertragungskonstanten C_X dargestellt (siehe Tabelle 7). Werden unterschiedliche Konzentrationen an Transferagens zu Styrolminiemulsionen gegeben, so ergeben sich nach einem Mikrowellenpuls die in Diagramm 14, Diagramm 15 und Diagramm 16 dargestellten umsatzgewichteten Elugramme.

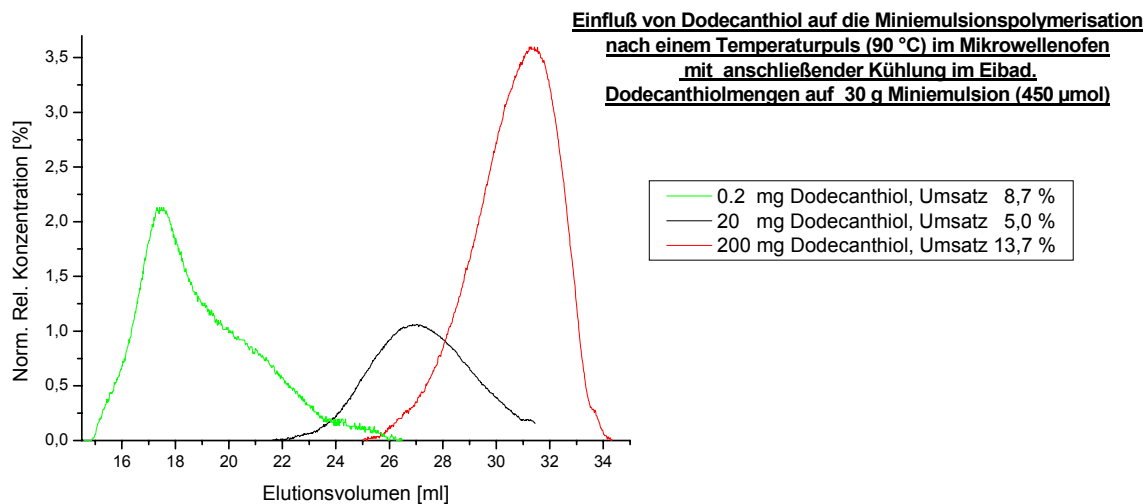


Diagramm 14: Einfluß von Dodecanthiol auf die Surviving Radical Polymerization: Es ist möglich, durch Zugabe öllöslicher Transferagenzien vor der Miniemulgierung das Molekulargewicht einzustellen. Überdies steigt der Umsatz deutlich bei Zugabe großer Mengen an Dodecanthiol.

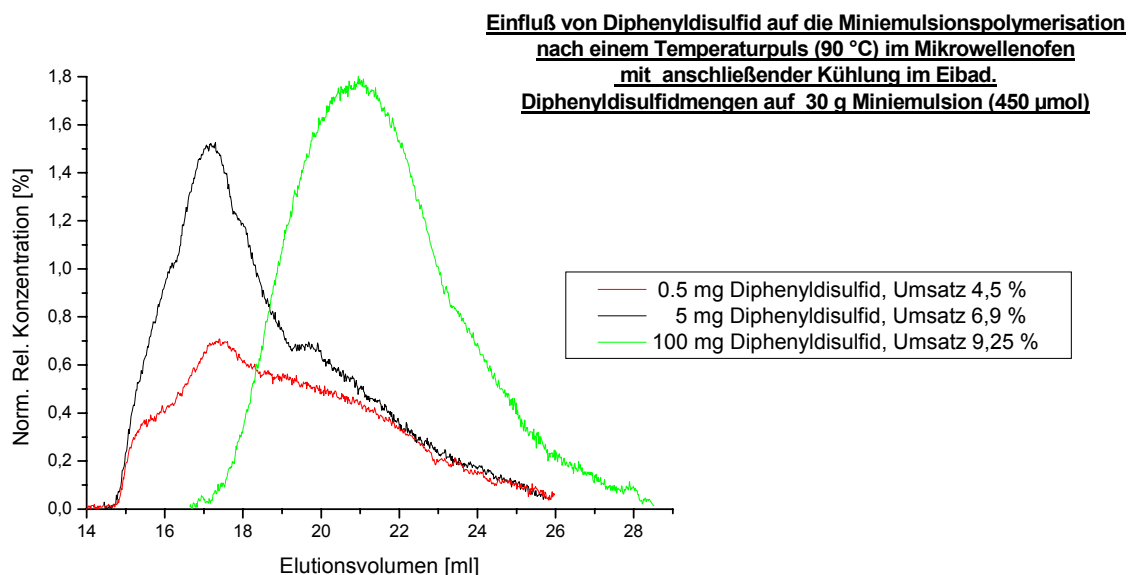


Diagramm 15: Einfluß von Diphenyldisulfid auf die Surviving Radical Polymerization: Bei Zugabe kleiner Mengen vor der Miniemulgierung wird der Umsatz nach einem Puls verbessert, das Molekulargewicht jedoch nicht verändert. Erst bei größeren Mengen sinkt das Molekulargewicht, während der Umsatz weiterhin größer wird.

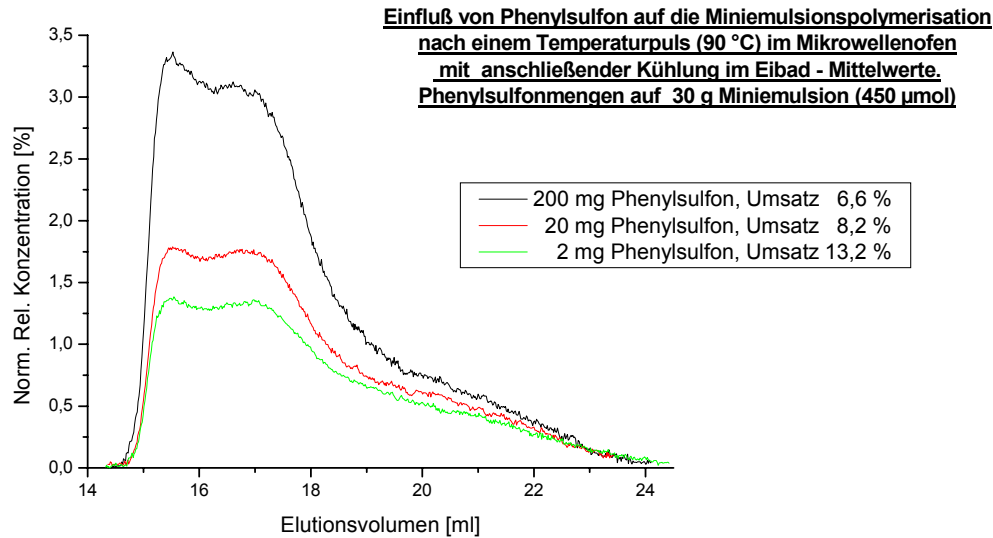


Diagramm 16: Einfluß von öllöslichem Phenylsulfon, das nur eine kleine Übertragungskonstanten C_X besitzt, auf die Surviving Radical Polymerization: Keine der eingesetzten Konzentrationen hat eine Molmassenverminderung bewirkt, der Umsatz steigt jedoch mit der Menge an Phenylsulfon.

In allen drei Fällen führen größere Konzentrationen an Transferagenz zu einer Steigerung des korrigierten Umsatzes. Dies kann auch mit der erhöhten Beweglichkeit kleinerer Ketten erklärt werden. Der mittlere Wert von Dodecanthiol scheint ein Ausreißer zu sein. Während die Umsatzsteigerung vor allem von der Menge an zugegebenem Transferagenz, nicht aber so sehr von seiner Natur abzuhängen scheint, ist die resultierende Molmasse des Polymers erwartungsgemäß maßgeblich durch seine Transferaktivität bestimmt. So führt die Zugabe von mehr Dodecanthiol unmittelbar zu kleineren Molekulargewichten. Dieser Fall tritt jedoch erst oberhalb einer bestimmten Grenzkonzentration oder einer Art Umschlagskonzentration bei dem schwächeren Kettenüberträger Diphenyldisulfid auf. Bei Verwendung von geringeren Diphenyldisulfid-Konzentrationen und bei Verwendung aller untersuchten Konzentrationen von Phenylsulfon, das eine noch wesentlich niedrigere Kettenübertragungskonstante C_X hat, zeigt das Molekulargewicht keine Veränderung. Erstaunlich ist, daß dennoch der Umsatz durch die Zugabe des Kettenüberträgers signifikant gesteigert wird.

Das dargestellte Verhalten erinnert stark an den bei dem Initiator AIBN beobachteten Umschlagspunkt. Während AIBN eine Umschlagskonzentration bei mittleren Konzentrationen aufweist, wie dies auch Diphenyldisulfid tut, ähnelt Phenylsulfon eher dem Verhalten von PEGA 200, das auch bei großen Konzentrationen keine Grenzkonzentration aufweist. Die Transferagenzien wie auch die Initiatoren führen zu größeren Umsätzen nach einem Temperaturpuls, wenn sie in größerer Menge eingesetzt werden, unabhängig von ihrer Umschlagskonzentration.

4.1.4.3.3.4 Modell zum Wirkungsmechanismus von Transferagenzien

Die Ähnlichkeit des Verhaltens der Kettenüberträger zum Umschlagverhalten der geprüften Initiatoren legt auch eine Ähnlichkeit des zugrunde liegenden Mechanismus nahe. Während die Initiator-Umschlagskonzentration auf einem bei kleineren Konzentrationen sehr

unwahrscheinlichen und daher nicht beobachteten Rekombinationsprozeß basiert, ist es im Falle der Transferenzen eine bei kleineren Konzentrationen nicht beobachtete Kettenübertragung. Ganz analog hängt die Zahl der molmassenmindernden Übertragungsschritte nicht nur von der Konzentration des Transferenzes und seiner Übertragungskonstanten (entspricht der Zerfallstemperatur eines Initiators) ab, sondern auch von seiner örtlichen Verteilung im System. Wiederum liegen unabhängige Prozesse für die Molmassenänderung und die Umsatzsteigerung vor. In Analogie zu den Azoinitiatoren werden durch den Kettenüberträger mehr Reaktionszentren aktiviert, in denen dann eine jeweils autarke Surviving Radical Polymerization abläuft. Es fällt dabei auf, daß unterhalb des Umschlagspunktes der Transferenzen beide Polymerisationsprozesse – die für das ultrahochmolekulare Polymer zuständige Surviving Radical Polymerization und der für das 10^6 g / mol verantwortliche Rekombinationsprozeß – gleichermaßen verstärkt werden. Dieses Verhalten steht im klaren Gegensatz zu dem von DHBS. Daher muß der Mechanismus klassischer Transferenzen von der bei DHBS beobachteten Veränderung des Zeitpunktes der Radikalfreisetzung abweichen, zumal auch die Stabilität der erzeugten Radikale zu gering ist, um eine solche Wirkung annehmen zu können. Vielmehr ähnelt die Verschiebung identischer Molmassenverteilungen zu größeren Umsätzen hin dem Bild, das sich bei Verwendung größerer Initiatorkonzentrationen unterhalb der Umschlagskonzentration ergibt. Dies spricht dafür, daß der Einsatz von Transferenzen ebenfalls zu einer größeren nutzbaren Radikalzahl während des Pulses führt und damit sofort eine größere Zahl von Reaktionsorten initiiert. Das ist nur möglich, wenn die Transferenzen den Ort der effektiven Radikalfreisetzung verändern, der neben dem Zeitpunkt der zweite entscheidende Faktor für die Radikalausbeute ist. So können Radikale vor der Rekombination bewahrt und für die Polymerisation – auch für die Surviving Radical Polymerization – bereitgestellt werden. Dieses Modell kann die generell umsatzsteigernde Wirkung öllöslicher ebenso wie die umsatzsenkende Wirkung wasserlöslicher Transferenzen erklären. Dabei wird keine Form von spezifischem Transferenz-Initiator-Komplex oder Mikrowelleneffekt angenommen. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden überein, da sich trotz der chemischen Unterschiedlichkeit alle öllöslichen und alle wasserlöslichen Reagenzien jeweils untereinander gleichartig verhalten.

4.1.4.3.4 Das Potential radikalaktiver Substanzen in der Surviving Radical Polymerization

Zusammenfassend wurden folgende Vorteile des Einsatzes geeigneter radikalaktiver Substanzen in der Surviving Radical Polymerization nachgewiesen:

1. Optimierung des Zeitpunktes der Radikalfreisetzung durch Verwendung eines wasserlöslichen Retarders (DHBS). Dadurch kann die Ausbeute überlebender Radikale deutlich verbessert werden.
2. Optimierung des Ortes, an dem die Radikale freigesetzt werden durch Verwendung öllöslicher Kettenüberträger. Dadurch können deutliche Umsatzverbesserungen erreicht werden.
3. Optimierung des Molekulargewichtes des erzeugten Polymers durch den Einsatz von Transferenzen mit geeigneter Übertragungskonstante.

Bemerkenswert ist, daß Punkt 2 und Punkt 3 nicht miteinander gekoppelt sind. Daher ist durch die Wahl geeigneter Kettenüberträger eine separate Optimierung des Umsatzes und der erzeugten Molmassen denkbar. Überdies ergeben sich vielversprechende Verbesserungsmöglichkeiten durch den kombinierten Einsatz – insbesondere geringer Mengen – klassischer, öllöslicher Transferagenzien mit dem Retarder DHBS. Dabei wurden deutliche Umsatzsteigerungen bei in Abhängigkeit von den Übertragungskonstanten veränderten Molekulargewichten erhalten. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Vorschläge zur Verbesserung der Ausbeuten der Surviving Radical Polymerisation durch Einstellung des Ortes und des Zeitpunkts der Radikalfreisetzung ableiten. Dieses Thema wird im übernächsten Unterkapitel detailliert behandelt und stellt die wohl größte Herausforderung auf dem Weg zu ihrer industriellen Nutzung dar.

4.1.4.4 Technisches Konzept eines kontinuierlich betriebenen Mikrowellenreaktors

Zwei Ansätze zur Verbesserung der Surviving Radical Polymerization wurden beschrieben: Die Veränderung der Natur der Miniemulsion durch unterschiedliche Tensidmengen bzw. den Einsatz von o-Terphenyl und die Nutzung des Einflusses radikalaktiver Substanzen. In diesem Abschnitt soll ein dritter wesentlicher Parameter verändert werden: die Aufheizprozedur.

Dazu wurde ein kontinuierlicher Mikrowellenreaktor entwickelt, der gleichzeitig als Pilotanlage für die industrielle Nutzung der Surviving Radical Polymerization zur Herstellung großer Latexmengen konzipiert ist. Gerade bei der Verwendung von Mikrowellenstrahlung ist ein kontinuierliches Verfahren erforderlich. Eine Maßstabsvergrößerung (Scale-up) im Satzbetrieb (Batch) wäre aufgrund der für die Bildung überlebender Radikale notwendigen kurzen Aufheizzeiten nur möglich, wenn die Leistung des Mikrowellengerätes proportional zur Probenmenge vergrößert würde. Dazu könnte entweder die Mikrowellenfrequenz zur Anpassung der Eindringtiefe der Strahlung verändert oder der Reaktor lediglich zweidimensional vergrößert werden, was wiederum die Ermittlung ungewöhnlicher Scale-up-Kriterien erfordern würde.

In diesem Abschnitt sollen die wesentlichen Aspekte beschrieben werden, die bei der Entwicklung eines Mikrowellenreaktors für die kontinuierliche Surviving-Radical Polymerisation beachtet werden müssen. Anschließend werden die Ergebnisse dieses Verfahrens vorgestellt. Es ist neben einem für die Miniemulsionspolymerisation verwendeten Durchfluß-Rührkesselreaktor^[93, 113, 114] und dem einmalig beschriebenen Wicker-Reaktor für die kontinuierliche Emulsionspolymerisation^[115] ein vielversprechendes kontinuierliches Verfahren der Heterophasenpolymerisation. Überdies wird damit die Verwendung des Strömungsrohrs mit engen Verweilzeitverteilungen in die Mikrowellenreaktionstechnik eingeführt.

4.1.4.4.1 Verfahrensfließbild

Für ein kontinuierliches Verfahren zur Surviving Radical Polymerization sind neben dem Mikrowellenofen eine Pumpe, ein Reaktor und ein Kühler vorgesehen. Ihre Dimensionierung hängt maßgeblich von der Heizleistung des Mikrowellenofens ab. In Abbildung 16 ist ein Verfahrensfließbild der Anlage dargestellt.

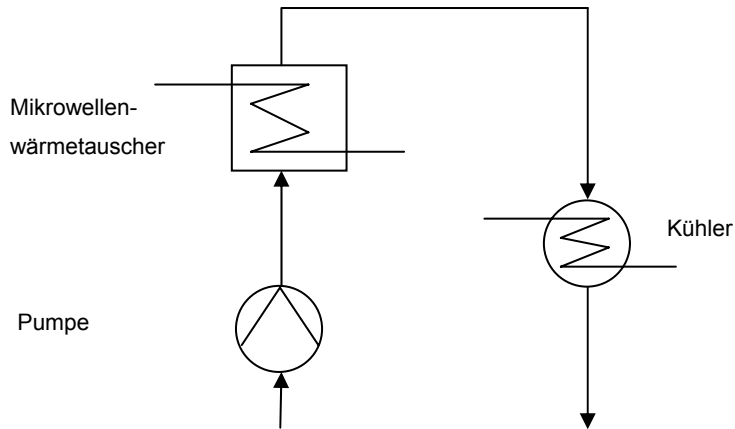


Abbildung 16:Verfahrensfließbild einer kontinuierlichen Anlage für die Surviving Radical Polymerization bei Verwendung eines Mikrowellenofens.

4.1.4.4.2 Entwicklung des Reaktors

4.1.4.4.2.1 Werkstoffe:

Für die Wahl des Reaktorwerkstoffes müssen drei Gesichtspunkte beachtet werden:

Dielektrisches Verhalten:

Soll ein Mikrowellenreaktor nicht nur für die Polymerisation dielektrisch stark absorbierender direkter Miniemulsionen, sondern auch für die Polymerisation wesentlich schwächer absorbierender inverser Miniemulsionen geeignet sein, so muß er aus einem für Mikrowellenstrahlung durchlässigen Werkstoff gefertigt sein²⁵. Das heißt, daß das Material keine Dipole besitzen darf, die durch die verwendete Mikrowellenfrequenz angeregt werden könnten. Es heißt aber auch, daß es ein elektrischer Nichtleiter sein muß. Andernfalls können bei falscher Dimensionierung darin elektrische Ströme induziert werden, die den Reaktor (statt der Probe) aufheizen oder durch Funkenüberschlag aufgrund von Ladungstrennung im Hochfrequenzfeld Explosionen verursachen können. Vor allem jedoch würde ein metallischer Reaktor als Faraday'scher Käfig den Probenraum vor der Mikrowellenstrahlung abschirmen und somit die erwünschte schnelle und spezifische Aufheizung der Probe unterbinden.

Chemisches Verhalten:

Das Reaktormaterial kann, je nach Emulsionstyp mit Wasser und unterschiedlichen organischen Flüssigkeiten in Berührung kommen, insbesondere auch mit chemisch aggressiven Monomeren wie Styrol. Mit ihnen darf der Werkstoff weder reagieren noch durch sie quellen. Auch gegen den Kontakt mit Radikalen bei freier radikalischer Polymerisation muß er chemisch inert sein. Um eine Destabilisierung der Emulsionen zu vermeiden ist weiterhin eine allzu gute Benetzbarkeit der Reaktorwandungen und Einbauten durch die disperse Phase zu vermeiden. (Schon daher wäre Edelstahl für viele direkte Emulsionen ungeeignet.)

²⁵ Anmerkung: Dieser Stoff darf weder Strahlung absorbieren noch streuen oder reflektieren.

Temperaturverhalten:

Zahlreiche preiswerte Massenkunststoffe, wie Polypropylen (PP) würden die o.g. Forderungen erfüllen, sind jedoch aufgrund nachlassender mechanischer Stabilität bei hohen Temperaturen für den Einsatz in Mikrowellenreaktoren nicht gut geeignet: Bei direkten Emulsionen ist die obere Temperaturgrenze meist der Siedepunkt vom Wasser bei 100°C. Diese Grenze kann in inversen Systemen allerdings noch deutlich höher liegen. Deswegen ist die Verwendung von hochwertigeren Kunststoffen, wie z.B. fluorierten Polymeren, oder von Glas empfehlenswert.

Werkstoffwahl

Mit diesen Einschränkungen kommen im Wesentlichen nur Glas (höchstzulässige Gebrauchstemperatur von Borosilicatglas 3.3: 500 °C^[116]) und Teflon (zulässige Dauertemperatur bis 260 °C^[117]) als Reaktormaterialien infrage. Teflon ist als Werkstoff überaus teuer, da es durch Erhitzung nicht verformbar ist und so kompliziertere Formen nur durch Fräsen aus einem massiven Block zugänglich sind. Zudem ist es undurchsichtig, was speziell in Pilotanlagen z.B. für die Reinigung unvorteilhaft ist. Somit erscheint Glas das Material der Wahl zu sein, besonders auch wegen seiner weiten Verbreitung und guten Verarbeitbarkeit. Jedoch ist gerade bei Mikrowellenanwendungen die Wasserklasse des zu verwendenden Glastyps entscheidend: Preiswerte, sog. Sodagläser können Wasser aufnehmen, wodurch sie starke Mikrowellenabsorption zeigen. Die resultierende Wärmetönung könnte den Versuchsverlauf insbesondere bei der Verwendung inverser Systeme deutlich verfälschen. Borosilikatgläser (Duran) und Quarzglas sind hingegen auch nach langem Wasserkontakt sogar im basischen Milieu völlig mikrowelleninert und daher sehr gut als Reaktormaterialien geeignet.

Sollten künftig Reaktionen unter Mitteldruck (Butadienpolymerisation, etc.) ausgeführt werden, so wären aufwändigere Lösungen notwendig, da Glas nur eingeschränkte Druckstabilität zeigt und sich Teflon unter erhöhtem Druck verformt. In diesem Fall könnten beschichtete oder Kompositmaterialien verwendet werden, oder sogar der Mikrowellenraum mitsamt Reaktor bei Mitteldruck betrieben werden.

4.1.4.4.2 Prozessparameter: Verweilzeit und Reaktorabmessungen

Mit Aufheizzeiten von neun bis zwanzig Sekunden konnten in den oben beschriebenen Versuchen bei > 70 °C (meist 90 °C) und Einsatz von 5 g bzw. 30 g Miniemulsion überlebende Radikale mit großer Ausbeute erzeugt werden. In einer Verweilzeit gleicher Größenordnung (z. B. 12 s) soll im zu entwerfenden Mikrowellenrohrreaktor (genauer: Mikrowellenwärmetauscher) eine Probe auf eine vergleichbare Temperatur aufgeheizt werden. Neben weitgehend vernachlässigbaren Faktoren wie Probenbehälterform und Positionierung des Probenbehälters in der Mikrowelle richtet sich die minimale Aufheizzeit nach der durch den Mikrowellenofen vorgegebenen Maximalleistung und der Probenmenge. Um eine ähnliche Aufheizdauer zu gewährleisten, sollte das Volumen des kontinuierlichen Reaktors ungefähr den im Satzbetrieb verwendeten Probenmengen entsprechen. Soll ein Rohrreaktor in den Mikrowellenofen eingebaut werden, so berechnet sich sein Volumen V nach dem Produkt aus der Querschnittsfläche A und der Reaktorlänge l (r bezeichnet den Radius eines zylindrischen Rohres).

$$V = A * l = \pi * r^2 * l$$

Die Reaktorlänge ist durch die Höhe der Probenkammer des Mikrowellenofens vorgegeben und beträgt ungefähr 300 mm. Wird ein Reaktor mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet, so ergibt sich ein sinnvolles Volumen von 23,6 ml, das in der Probenkammer erhitzt werden kann. Damit werden wegen der geringeren Probenmenge und nicht zuletzt wegen der geringeren Schichtdicke kürzere Aufheizzeiten als bei Satzexperimenten mit 30 g Miniemulsion erwartet, was eine zusätzliche Flexibilität der Prozessparameter verspricht. Angestrebt werden Verweilzeiten von 12 s. Kürzere Verweilzeiten könnten durch kleinere Reaktordurchmesser erhalten werden, was aber zu technischen Problemen bei der Wahl der im nächsten Abschnitt beschriebenen Füllkörperschüttung führt²⁶.

4.1.4.4.2.3 Verweilzeitverteilung – Ansprüche an T zwischen 83 °C und 100°C (Ini)

Die Reaktionsbedingungen für die „Surviving Radical Polymerization“ erfordern das Aufheizen einer wässrigen Emulsion auf Temperaturen nahe dem Siedepunkt des Wassers. Unter diesen Umständen besteht die Gefahr lokaler Überhitzungen, die zur Verdampfung von Teilen der Flüssigkeit führen können. Durch die damit verbundene Volumenzunahme kann der Reaktor beschädigt werden. Überhitzungen sind daher zu vermeiden. Mikrowellen eignen sich gut für die schnelle und gleichmäßige Aufheizung einer Probe, da diese durch über den Probenquerschnitt gleichmäßige Strahlungsabsorption erfolgt und nicht durch den Wärmeübergang von einer Wärmetauscherwand auf die Flüssigkeit behindert wird. Überdies wird das Absorptionsverhalten von Wasser mit zunehmender Temperatur schlechter, so daß sich lokale Überhitzungen nicht selbst verstärken. (Das Absorptionsmaximum von Wasser liegt bereits bei Raumtemperatur oberhalb von 10 GHz. Dadurch ist seine Relaxationszeit deutlich kleiner als 65 ps^[63] was der Dauer einer ganzen Mikrowellenschwingung bei 2,45 GHz entspricht. Da diese Relaxationszeit durch die bei Erhitzung größer werdende Mobilität der Wassermoleküle kleiner wird, nimmt die Mikrowellenabsorption ab.)

Dennoch ist es wichtig, „Mikrowellenwärmetauscher“ (Reaktoren) mit enger Verweilzeitverteilung zu verwenden, da Volumenelemente vor allem in Abhängigkeit von ihrer Verweilzeit in der Mikrowellenkammer erhitzt werden. Schlagartige Verdampfungen können auftreten, wenn einzelne Volumenelemente zu lange in der Kammer verweilen. Gleichzeitig können andere beim Austritt aus der Mikrowelle noch nicht die gewünschte Temperatur erreicht haben.

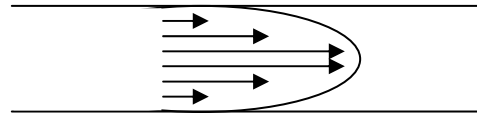
Breite Verweilzeitverteilungen treten bei laminarer Strömung durch ein über den Reaktorquerschnitt parabolisches Geschwindigkeitsprofil auf (Abbildung 17). Solche Strömungen lassen sich bei den Durchmessern kleiner Labor-Durchflußreaktoren durch Stromstörer (statische Mischer) zur Erzeugung turbulenter Strömung vermeiden. Das resultierende Strömungsprofil zeichnet sich durch eine über den gesamten Rohrquerschnitt fast gleiche Strömungsgeschwindigkeit aus und wird im Idealfall als Pfropfenströmung bezeichnet. Als Stromstörer eignet sich ein Füllkörperbett aus Raschig-Ringen (zylindrischen Glasrohrstücke mit gleicher Länge wie Durchmesser). Die dabei auftretenden Druckverluste sind hier vertretbar, andere Lösungen bieten geringere Druckverluste bei gleichem Strömungsprofil. Raschig-Ringe werden mit einem

²⁶ Anmerkung: Die Berechnung des bei 1000 W auf 90 °C innerhalb von 12 s aufheizbaren Probenvolumens wäre möglich, wird aber aufgrund von Leistungsverlusten zu große Werte liefern.

Durchmesser Verhältnis von 1:10 bis 1:15 zum Reaktordurchmesser als ungeordnete Schüttung verwendet^[118]. Durch die Verwendung von Füllkörpern wird das Leerrohrvolumen des Reaktors vermindert, was zu kürzeren Verweilzeiten bei gleichen Volumenströmen führt. Sie konnten hier vernachlässigt werden.

Der verwendete Mikrowellenreaktor hat einen Innendurchmesser von 10 mm und ist mit Raschig-Ringen von 1 mm Durchmesser, 1 mm Länge und 0,1 mm Wandstärke aus Borosilikatglas 3.3 gefüllt. Fotografien des Reaktors sind in Abbildung 18 abgebildet.

a.) Parabolisches Geschwindigkeitsprofil (Laminarstrom):



b.) Pfropfenströmung

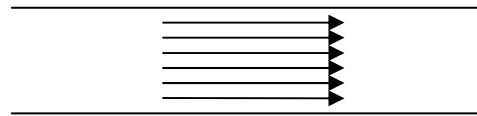


Abbildung 17: a.) Darstellung des parabolischen Strömungsprofils bei laminarer Strömung. Durch den an der Rohrwand haftenden Flüssigkeitsfilm wird die Verweilzeit uneinheitlich. b.) Zum Vergleich: Die Pfropfenströmung in einem statischen Mischer führt zu engen Verweilzeitverteilungen.

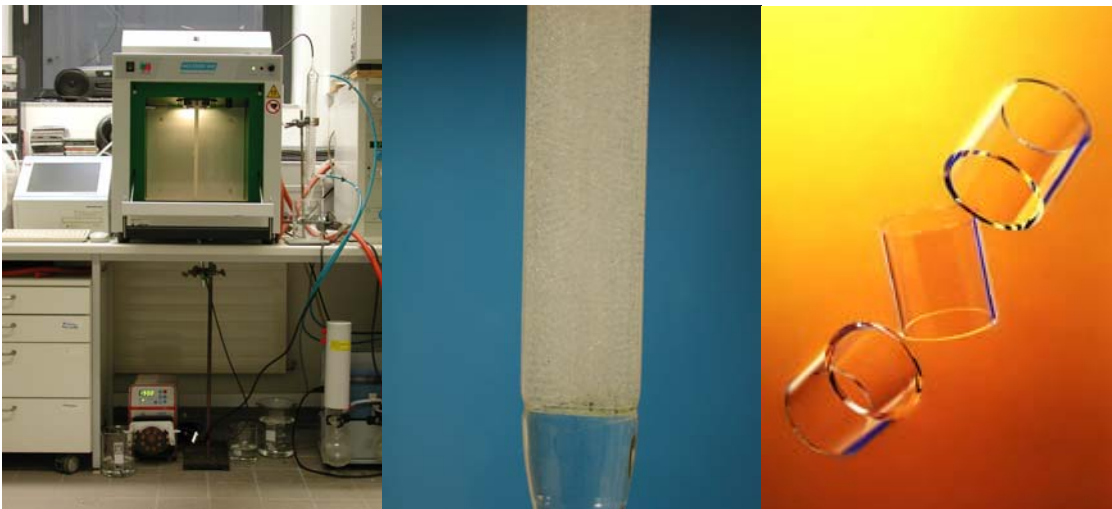


Abbildung 18 Photographien:

links: Gesamte Anlage (Pumpe unten, Mikrowelle mit Rohrreaktor, Kühler rechts)

mitte: Anströmboden des Mikrowellenreaktors

rechts: die als Füllkörper verwendeten Raschig-Ringe

4.1.4.4.2.4 Entgasung des Füllkörperbettes

Wird Wasser in eine Schüttung so kleiner Füllkörper gepumpt, so bleiben in vielen Hohlräumen Luftbläschen zurück, die ein einheitliches, reproduzierbares Strömungsprofil unmöglich machen. Zudem nehmen sie einen Teil des Reaktorvolumens in Anspruch, was bei gleichem Volumenstrom die Strömungsgeschwindigkeit gegenüber einer blasenfreien Füllkörperkolonne erhöht. Die Entfernung der Luftbläschen aus den Öffnungen der Raschig-Ringe mit Ultraschall stellte sich als unmöglich heraus, wohl weil sie für die Wellenlänge des Ultraschalls bereits zu groß sind.

Eine Lösung dieses Problems besteht in einer speziell entwickelten chemischen Entgasungsmethode: Die trockene Kolonne wird mit Kohlendioxid gut gespült und die gesamte darin enthaltene Luft dadurch ersetzt. CO₂ lässt sich dann vollständig in einer basischen Lösung (z. B. Natronlauge, pH 11) absorbieren. Danach wird mit neutralem Wasser gespült und schließlich die zu behandelnde Miniemulsion durch die blasenfreie Füllkörperschüttung gepumpt. Im weiteren Verfahren wird stets darauf geachtet, daß keine Luft in das System eintritt.

4.1.4.4.3 Wahl der Pumpe:

4.1.4.4.3.1 Förderleistung

Aus der geforderten Verweilzeit von 12 s und dem Reaktorvolumen von etwas über 20 ml kann die erforderliche Förderleistung der Pumpe ermittelt werden, es ergibt sich ein Wert von ungefähr 100 ml / min. Um bei der Optimierung der Prozessparameter flexibel zu sein, wird ein maximaler Volumenstrom von 150 ml / min. gewählt.

4.1.4.4.3.2 Pulsation

In Kombination mit Füllkörperschüttungen sind pulsierende Pumpen ungünstig. Klassisch kommen dafür Zahnradpumpen infrage, die jedoch teuer und wenig flexibel sind. Ebenso wie bei pulsierenden Kolbenpumpen (z.B. Taumelkolbenpumpen), kann hier gerade bei der Förderung von Kolloiden (hier insbesondere Suspensionen) Verschleiß auftreten. Auch in Membranpumpen ist eine Pulsation unvermeidbar.

Obwohl ebenfalls nicht pulsationsfrei, wurde letztlich eine Schlauchpumpe gewählt, die wegen ihrer großen Flexibilität, des verhältnismäßig geringen Preises und vor allem erheblicher Vorteile in der chemischen Beständigkeit am geeignetsten erschien. Hier hat das Fördermedium mit keinem bewegten Pumpenteil Kontakt, sondern lediglich mit dem Schlauch. Um die Pulsation gering zu halten, wurde ein Pumpenkopf mit acht Rollen gewählt, so daß bei gleicher Umdrehungszahl im Vergleich zu einem Pumpenkopf mit vier Rollen doppelt so viele, schwächere Pulse erzeugt werden.

4.1.4.4.3.3 Schlauchmaterial

Als styrolkompatibles und gleichzeitig für die Verwendung in Schlauchpumpen ausreichend flexibles Schlauchmaterial ist das Fluoropolymer Viton gut geeignet. Es wurde wegen seiner Wärmebeständigkeit auch für die Verbindung des Reaktors mit dem Kühler verwendet. Alle in der Anlage verwendeten Schläuche bestehen aus Viton. Auf dem Weg zum Mikrowellenofen sind Schlauchverbinder notwendig. Da diese nicht temperaturbeständig sein müssen, wurde hierfür Polypropylen gewählt.

4.1.4.4.4 Erste Versuche im Mikrowellenwärmetauscher

4.1.4.4.4.1 Abschätzung der Verweilzeitverteilung

Eine Abschätzung des Einflusses der Füllkörperschüttung auf die Verweilzeitverteilung ist möglich, wenn eine Stoßmarkierung ausgeführt wird, z. B. mit einem im Fördermedium gelösten Farbstoff. Eine solche Abschätzung wurde vor dem ersten Mikrowellenexperiment mit ungiftigem

Viktoriablauf ausgeführt, das zwar in Wasser löslich ist, jedoch ungünstigerweise an den Füllkörpern adsorbiert. Durch Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel konnte dieses Problem umgangen werden. Bei einer mittleren Verweilzeit von ungefähr 12 s wäre die Aufnahme von Extinktionsdaten mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als einer Sekunde für eine exakte Bestimmung der Verweilzeitverteilung notwendig. Da ein so schnelles Messgerät (Spektrometer, Letzfähigkeitsmeßgerät) nicht zur Verfügung stand, konnte die Verweilzeitverteilung nur nach Augenschein bestimmt werden. Sie erschien sehr gut für die vorgesehene Anwendung geeignet – und sie war es auch, wie die Experimente in der Mikrowelle zeigten.

4.1.4.4.2 Wasserlauf

Es ist sinnvoll, den Wärmedurchgang neuer Wäremetauscher in einem Wasserlauf zu ermitteln. Hier wurde das Aufheizverhalten reinen Wassers bei 1000 W Mikrowellenleistung untersucht. Um eine geeignete Temperatursteigerung zu bewirken, wurde die Pumpgeschwindigkeit variiert. Wasser konnte so bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml / min erfolgreich von 22,0 °C auf 75,7 °C erhitzt werden. Die Temperaturdifferenz beträgt 55,7 °C und erscheint bereits ausreichend, um eine Feed-Miniemulsion von Raumtemperatur auf eine für die Surviving Radical Polymerization geeignete Temperatur zu erhitzen. Noch höhere Endtemperaturen können erzielt werden, wenn die Feed-Miniemulsion bei 35 °C vorgelegt wird. Bei dieser Pumpgeschwindigkeit beträgt die Verweilzeit des Wassers im Reaktor unter Vernachlässigung des Füllkörpervolumens 14 s, was ebenfalls ein geeigneter Wert zu sein scheint. In Wirklichkeit dürfte die Verweilzeit sogar noch etwas kürzer sein²⁷.

4.1.4.4.3 Entgasung

Ein unvorhergesehenes Problem trat nach einigen Minuten des Reaktorbetriebs nahe an seinem Ausgang auf, dort, wo das Wasser bereits eine hohe Temperatur erreicht hat. Es bildeten sich Gasbläschen in der zu Anfang vollständig entgasten Kolonne, die an den Füllkörpern hängen blieben. Dadurch wurde die Verweilzeit des mit konstantem Volumenstrom gepumpten Wassers durch den kleineren wirksamen Reaktorquerschnitt in diesem Bereich immer kürzer. Dies führte wiederum zu einer unerwünscht niedrigen Wassertemperatur am Ausgang des Mikrowellenwärmetauschers.

Ursächlich für diesen Effekt ist die Entgasung des Wassers, da mit steigender Temperatur darin gelöste Gase unlöslich werden. Das Problem kann durch eine vorherige Entgasung der zu heizenden Flüssigkeit behoben werden. Bei Miniemulsionen bietet sich dazu nur eine Vakuumentgasung an, da hier weder Ultraschall noch erhöhte Temperaturen anwendbar sind.

4.1.4.4.4 Einfluß des „effektiven Mediums“

Die ersten im Mikrowellenwärmetauscher erhitzten Miniemulsionen wiesen keinen Umsatz auf. Dies war erschreckend, stellte es doch die kontinuierliche Prozessführung der Surviving Radical Polymerization insgesamt infrage. Die Überprüfung der Miniemulsionstemperatur am

²⁷ *Anmerkung:* Beim Einbau des Reaktors ist darauf zu achten, daß der Bereich unmittelbar oberhalb des Anströmbodens außerhalb des Probenraumes der Mikrowelle liegt, da dort Totvolumina auftreten können.

Reaktorausgang ergab jedoch die Ursache für den fehlenden Umsatz: Die Initiatorzerfallstemperatur konnte mit den im Wasserlauf ermittelten Parametern bei Verwendung von Miniemulsionen nicht erreicht werden. Die Begründung liefert die auch für die Erhitzung inverser Miniemulsionen wichtige Theorie des effektiven Mediums: Die dielektrischen Eigenschaften der Miniemulsion setzen sich anteilig aus den Bulk-Eigenschaften ihrer Komponenten zusammen. Da im Vergleich zu 100 %igem Wasser in der Miniemulsion 20 % Styrol enthalten sind, das nahezu keinen dielektrischen Verlust hat, ist die Mikrowellenabsorption der Miniemulsion deutlich schwächer als die reinen Wassers. Dieses Problem lässt sich lösen, indem die Pumpgeschwindigkeit der Miniemulsion gedrosselt wird, bzw. die Feed-Miniemulsion auf 35 °C vorgeheizt wird, um die Verweilzeit kurz halten zu können. Auch bei Volumenströmen von deutlich unter 100 ml / min. liegt im Reaktor wegen der Füllkörper Pfropfenströmung vor, so daß es für den Volumenstrom keinen Minimalwert gibt.

4.1.4.4.5 Kühler

4.1.4.4.5.1 Materialwahl, Design

Um ein kontinuierlich mit 1000 W Mikrowellenleistung erhitztes, wässriges Reaktionsmedium innerhalb kürzester Zeit wieder abzukühlen, wird ein sehr leistungsfähiger Wärmetauscher benötigt. Wegen der guten chemischen Beständigkeit wird in Laboranwendungen gerne Glas als geeigneter Werkstoff eingesetzt, das zudem durchsichtig ist. Während in der Industrie Platten- und Rohrbündelwärmetauscher Verwendung finden, soll hier ein einfacher zu berechnender Spiralwärmetauscher eingesetzt werden (siehe Abbildung 19). Der zur Verfügung stehende Kryostat arbeitet bei 3 °C. Er hat eine Kühlleistung von 400 W, ein Kühlwasser-Vorratsvolumen von 3 Liter und eine Förderleistung von 130 – 140 l / Std., so daß die Einstellung eines stationären Zustands für einige Minuten möglich ist. Um den Initiatorzerfall in der heißen Miniemulsion möglichst effektiv zu stoppen, wird eine sonst unübliche Gleichstromkühlung gewählt. Da hierbei die heiße Miniemulsion und die kalte Kühlflüssigkeit dem Kühler an der gleichen Seite zugeführt werden, ist zu Anfang die treibende Temperaturdifferenz besonders groß, wodurch eine besonders schnelle Abkühlung am Kühlereingang gewährleistet wird. Zudem ist in der Mitte der Wärmetauscherspirale ein Verdrängerkörper (geschlossener Glaszylinder) eingebaut, der das Volumen des Kühlmediums im Wärmetauscher vermindert. Dadurch kann bei vorgegebenem Volumenstrom des Kühlmediums eine größere Strömungsgeschwindigkeit und somit eine bessere Kühlung erreicht werden²⁸.

²⁸ *Anmerkung:* Für die Surviving Radical Polymerization muß Wasser innerhalb kürzester Zeit auf Temperaturen nahe dem Siedepunkt erhitzt werden. Beim Einsatz „konventioneller“ Wärmetauscher ist die treibende Temperaturdifferenz entscheidend für die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs. Wird mit sehr heißen Heizmedien gearbeitet, so kann es durch das laminare Strömungsprofil in Hochleistungsrohrbündelwärmetauschern zu Schäden durch die Verdampfung des zu erhitzenden Wassers kommen. Nicht so heiße Heizmedien führen zu längeren Aufheizzeiten. Hier ist das Heizen durch Mikrowellenabsorption angebracht. Ein „konventioneller“ Wärmetauscher ist dagegen für die Kühlaufgabe gut geeignet: Dabei kommt es lediglich darauf an, die Miniemulsion schnell unter die Zerfallstemperatur des Initiators, also ca. 60 °C abzukühlen. Wird Wasser von 3 °C als Kühlmedium verwendet, so steht ohne die Gefahr der Unterkühlung eine sehr gute treibende Temperaturdifferenz von > 57 °C zur Verfügung.



Abbildung 19: Photographien des Kühlers für die kontinuierliche Surviving Radical Polymerization. Der Ein- und Auslaß der Kühlspirale befinden sich am unteren bzw. oberen Ende des Kühlers, Das Kühlwasser vom Kryostat wird von den Seiten zugeführt und umströmt die Spirale in einer Gleichstromführung. In der Mitte der Glasspirale ist ein Verdrängerkörper (geschlossener Glaszylinder) zu erkennen, der eine größere Kühlleistung durch eine vergrößerte Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmittels erlaubt.

4.1.4.4.5.2 Berechnungen zur Auslegung der Kühlleistung

Um einen Kühler bezüglich seines Durchmessers und seiner Länge auszulegen, muß zunächst die abzuführende Wärmemenge berechnet werden. In allen folgenden Berechnungen werden die Werte reinen Wassers für das zu kühlende Medium angenommen. Man hat so eine gewisse Sicherheit, da die Wärmekapazität reinen Wassers größer als die einer Miniemulsion mit 20 %wt. Styrol ist. Der Feedstrom des Kühlers ist bezüglich seiner Temperatur und seines Volumenstroms V^* durch die Auslegung des Mikrowellenwärmetauschers vorgegeben. Der in den Kühler eintretende Massenstrom kann aus dem Volumen des Mikrowellenreaktors V (23,6 ml) und der dazugehörigen Verweilzeit t (12 s) sowie der Dichte des Wassers ρ (1 g / ml) ermittelt werden:

$$\dot{m} = \frac{V}{t} * \rho$$

Er ergibt sich zu 1,96 g / s. Mit diesem Wert, der Wärmekapazität von Wasser $C_p = 4,2 \text{ J} / (\text{g} * \text{K})$ und der erwünschten Abkühl-Temperaturdifferenz $\Delta T = 30 \text{ K}$ (für eine Abkühlung von beispielsweise 80 °C auf 50 °C) kann die Kühlleistung \dot{Q}^* nach

$$\dot{Q} = C_p * \dot{m} * \Delta T$$

berechnet werden. Es ergibt sich ein Wert von $\dot{Q}^* = 330 \text{ W}$.

Die für eine solche Kühlleistung erforderliche Wärmetauscherfläche A lässt sich berechnen, wenn zusätzlich das logarithmische Mittel der treibenden Temperaturdifferenz $\Delta \theta_m$ und der Wärmedurchgangskoeffizient k_w vom Kühlmittel durch die Glaswand zur warmen Flüssigkeit bekannt sind. Bei der Berechnung von $\Delta \theta_m$ wird für die hohe Temperatur näherungsweise das arithmetische Mittel zwischen der mit 80 °C festgelegten Eingangs- und der mit 50 °C festgelegten Ausgangstemperatur verwendet. Damit ergibt sich eine über die Kühlstrecke gemittelte Temperatur des warmen Mediums von 65 °C. Unter Berücksichtigung der Kühlmitteltemperatur, die wegen des großen Kühlmittelvolumenstroms von 140 l / h mit konstant 3 °C veranschlagt wird, ist dann

$\Delta\theta_m = 62 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Näherung ist zulässig, weil der Wärmedurchgangskoeffizient k_w ein deutlich ungenauer vorauszusagender Wert ist. Er hängt von den Materialeigenschaften der Glasspirale, von ihrer Wandstärke und den Strömungszuständen der beiden Flüssigkeiten ab. Für die Berechnung wurde ein Wert von $k_w = 400 \text{ W / (m}^2 \cdot \text{K)}$ angenommen. Es gilt:

$$A = \frac{\dot{Q}}{k_w * \Delta\theta_m}$$

Es ergibt sich eine benötigte Wärmeaustauschfläche von $0,0133 \text{ m}^2$. Ein technisch vernünftiger Durchmesser der Glasspirale sind 2 mm . Mit diesem Wert kann nach

$$l = \frac{A}{\pi * D}$$

die Länge des Kühlers zu $2,11 \text{ m}$ berechnet werden.

Es wurde daher ein Kühler mit einer Kühlspirale von 2 mm Durchmesser und einer Länge von 2 m angefertigt.

4.1.4.4.5.3 Experimentelle Daten zur Kühlleistung

Eine experimentelle Überprüfung der Kühlleistung ist erforderlich, da der Wärmedurchgangskoeffizient k_w lediglich ein Richtwert ist. Er hängt u. a. stark von der Wandstärke des verwendeten Rohres ab, die sich bei der Verarbeitung durch den Glasbläser deutlich verändern kann. Dazu wurde eine aus dem Mikrowellenwärmetauscher austretende, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ heiße Miniemulsion mit einem Volumenstrom von 120 ml / min. durch den Kühler geleitet. Sie konnte darin auf nur $17 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden. Das entspricht einer Abkühl-Temperaturdifferenz von $48 \text{ }^\circ\text{C}$ und übertrifft so den für höhere Temperaturen berechneten Wert um $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abschätzung des Wärmedurchgangskoeffizienten $k_w = 400 \text{ W / (m}^2 \cdot \text{K)}$ war demnach deutlich zu vorsichtig. Durch die noch relativ niedrige Miniemulsionstemperatur am Kühlereingang handelt es sich zudem um einen Minimalwert. Eine Abkühlung um $48 \text{ }^\circ\text{C}$ ist bei Weitem ausreichend, um den Initiatorzerfall in wässrigen Miniemulsionen zu stoppen.

4.1.4.4.6 Ergebnisse der Surviving Radical Polymerization in der kontinuierlichen Anlage

Um den Nachweis der kontinuierlichen Erzeugung überlebender Radikale in der beschriebenen Anlage zu erbringen, wurde eine größere Miniemulsionsmenge (120 g) durch die Vereinigung von vier entgasten Ansätzen erzeugt. Zu ihrer Stabilisierung wurde oTp verwendet. Die Miniemulsion wurde auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt und mit einem Volumenstrom von 100 ml / min. bei 1000 W in der Mikrowelle erhitzt. Für die mittlere Fraktion der kontinuierlich erhitzten Miniemulsion wurde gravimetrisch ein Umsatz von über 40% ermittelt. Dieser Wert stellt ein Minimum dar, da eine gewisse Verdünnung durch das vor Versuchsbeginn mit Wasser gefüllte System nicht ausgeschlossen werden kann. Untersuchungen des Polymers mit Hilfe der GPC zeigen eine bimodale Molmassenverteilung mit aus Polymer von ca. 1 Mio. g / mol und einer im Elugramm nicht mehr vollständig aufgelösten ultrahochmolekularen Spezies. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß eine deutliche Verbesserung der Surviving Radical Polymerization aufgrund der durch den Einsatz des kontinuierlichen Pfropfenstromreaktors besser kontrollierten Heizung möglich ist. Verlässliche Aussagen über eine eventuelle Verminderung der Ergebnisstreuung können nicht

gemacht werden, da die Zeit für statistische Untersuchungen im kontinuierlichen Mikrowellenreaktor fehlte. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, daß die Surviving Radical Polymerization kontinuierlich ausführbar ist.

4.1.4.4.7 Zusammenfassung

Es wurden die Planung und Ausführung eines kontinuierlichen Mikrowellen-Rohrreaktors zur kontinuierlichen Heterophasenpolymerisation mit Hilfe überlebender Radikale beschrieben. Eine verfahrenstechnische Bedarfsanalyse bei der Auslegung des Strömungsrohres ergab die Forderung nach engen Verweilzeitverteilungen. Daher wurde ein Pfropfenstromreaktor entwickelt – nach Kenntnis des Autors der erste in der Mikrowellenreaktionstechnik. Die vorgestellte Pilotanlage verwendet dazu ein Glasrohr mit einer Füllkörperschüttung aus Raschigringen. Sie arbeitet mit einem Durchsatz von 6 l / h bei 1000 W Mikrowellenleistung, ein weiteres Scale-up ist möglich. Für die reproduzierbare Erhitzung des Reaktionsmediums ist ein vollständig entgaster Füllkörperreaktor zu verwenden. Dazu wurde ein CO₂-Absorptionsverfahren entwickelt. Um die Entwicklung von Gasblasen im Reaktor durch die temperaturbedingte Entgasung des Reaktionsmediums zu verhindern, wird eine Vakuumentgasung der Feed-Miniemulsion empfohlen. Bei der Ermittlung der Prozessparameter ist die durch das effektive Medium in Miniemulsionen im Vergleich zu Wasser verminderte Absorption der Mikrowellenstrahlung zu beachten. Ein speziell für den zur Verfügung stehenden Kryostaten dimensionierter Gleichstrom-Kühler ermöglicht die schnelle Abkühlung des Reaktionsmediums für die effektive Ausführung der Surviving Radical Polymerization. Mit dem beschriebenen Aufbau konnten überlebende Radikale in großen Ausbeuten nachgewiesen werden.

4.1.4.5 Die Ergebnisqualität und Verbesserungsansätze

Trotz der zahlreichen, beschriebenen Verbesserungen war es nicht immer möglich, reproduzierbare Werte für Umsatz und Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Warum eine gewisse Streuung in den beschriebenen Versuchen unvermeidbar ist und weshalb die vorgestellten Ergebnisse dennoch aussagekräftig sind, wird im Folgenden erläutert.

4.1.4.5.1 Schwankungen in der Erzeugung überlebender Radikale

Da bekanntermaßen Radikale wegen ihrer hohen Reaktivität bereits durch geringe Verunreinigungen bzw. durch Rekombination deaktiviert werden, verwendet man in herkömmlichen radikalischen Polymerisationsmethoden große Mengen Initiator und führt dem System über lange Zeit Radikale zu. Die Rekombination wird als integraler Bestandteil der Polymerisation akzeptiert und daraus das Molekulargewicht als kinetische Kettenlänge berechnet. Surviving Radical Polymerization arbeitet dagegen mit unglaublich kleinen Radikalmengen, die zudem über sehr kurze Zeit freigesetzt werden. Dies ist zugleich das große Potential und die entscheidende Herausforderung bei der Entwicklung eines industriellen Prozesses, bei dem die Ergebnisse nur minimal streuen dürfen.

Die in den Versuchen beobachtete Streuung wird gerade durch die für die Beobachtung überlebender Radikale notwendige, geringe Radikalzahl hervorgerufen, die während eines Temperaturpulses gebildet wird. Die genaue Radikalzahl lässt sich mit Hilfe der von Tauer et al.^[119]

veröffentlichten thermodynamischen Konstanten für PEGA 200 bzw. AIBN aus dem Arrhenius-Ansatz berechnen. In einem typischen Surviving Radical Puls von 12 s bei 90 °C werden demnach bei Verwendung von 450 µmol PEGA 200 auf 30 g Miniemulsion mit 20 % Styrolgehalt nur 1,1 µmol Initiatormoleküle zersetzt – das sind weniger als 500 Moleküle pro Styroltröpfchen. Auch bei 100 %iger Radikalausbeute ist die Konzentration kleiner als typische Konzentrationen der lebenden Anionen in der anionischen Polymerisation, die im Gegensatz zu Radikalen durch die Abstoßung ihrer gleichnamigen Ladungen nicht rekombinieren können.

Dennoch erscheint zunächst eine Zahl von 500 zerfallenen Initiatormolekülen pro Tröpfchen groß, da ja letztlich nur ein einziges Radikal in jedem zweiten Tröpfchen überleben soll. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, welche Faktoren die Radikalzahl in einem Tröpfchen beeinflussen und so Abweichungen in den Experimenten bewirken können:

- Spuren von Verunreinigungen: Inhibitoren können bereits in kleinen Mengen Radikale deaktivieren²⁹. Wasserlösliche Transferagenzien können Radikale aus den Tröpfchen transportieren und so die wirksame Radikalzahl mindern, während öllösliche Transferagenzien und Retarder diese steigern.
- Rekombinationen: Initiatorwirkungsgrade sind stets < 100 %. Insbesondere Effekte des Tröpfchenkäfigs (zero-one-Effekt) in Emulsionen und Rekombinationsvorgänge (z. B. in der Wasserphase) aufgrund großer Radikalkonzentrationen während der Temperaturpulse vermindern die Radikalzahl.
- Zerfallsstatistik: Die Radikalbildung durch Initiatorzerfall ist ein statistischer Vorgang, die Radikalzahl eines Tröpfchens hängt zudem vom lokalen, zeitlichen Temperaturprofil ab.
- Radikalverteilung auf individuelle Tröpfchen. Hierfür maßgeblich sind:
 - o Die Verteilung der Initiatormoleküle auf die Tröpfchen.
 - o Die Verteilung des Initiators und der Radikale im Zweiphasensystem. Das wird durch den Einfluß unterschiedlicher Initiatoren auf das Ergebnis deutlich.
 - o Die Tröpfchenzahl und –größe, die von der Verteilung des Ultrahydrophobs und der Ultraschallprozedur abhängt.
 - o Das zeitliche Temperaturprofil bei PEGA 200, da die Oligoethylenoxid-Gruppen ein temperaturabhängiges Verteilungsgleichgewicht haben. Damit hat auch die statistische Veränderung des Aufenthaltsortes der Initiatormoleküle im Verlauf der Temperaturbehandlung Einfluß auf die Zahl der Radikale in einem bestimmten Tröpfchen.

Somit ist ersichtlich, daß die Kombination von eventuell vorhandenen Verunreinigungen, leichten Abweichungen in der örtlichen Verteilung der Radikale und kleinen Irreproduzierbarkeiten im Temperaturprofil der Probe angesichts der vergleichsweise extrem geringen Radikalzahl zu deutlichen Streuungen im Ergebnis führen kann.

4.1.4.5.2 Signifikanz der Daten – Vergleichbarkeit innerhalb der Datensätze

Das Auftreten des ultrahochmolekularen Polymers ist auch bei Verwendung unterschiedlicher Chargen von AIBN und PEGA 200 strikt reproduzierbar. Ohne die bewusste Zugabe radikalaktiver

²⁹ Anmerkung: Auch Luftsauerstoff (Triplett-Sauerstoff) kann Radikale inhibieren.

Reagenzien wurde lediglich in einem einzigen Fall von weit über 400 Versuchen kein Surviving Radical Polymer erzeugt. Die Werte von am selben Tag erzeugten Datensätzen sind gut miteinander vergleichbar.

Die Ergebnisse unterschiedlicher Datensätze sind zum Teil Schwankungen bezüglich des Umsatzes unterworfen. Damit verschiebt sich gleichzeitig auch das Verhältnis der Intensität der Molekulargewichtspeaks. Dieser Befund erinnert stark an die in unterschiedlichen Ansätzen der klassischen Emulsionspolymerisation beobachtete Streuung des Umsatzes^[120, 121], die auf die Statistik des Nukleationsschrittes zurückgeführt wird. In der Surviving Radical Polymerization dürfte die statistische Streuung vornehmlich durch den Eintritt von Radikalen in Tröpfchen nach dem Temperaturpuls hervorgerufen werden, die mit überlebenden Radikalen rekombinieren können^[122]. Solche Prozesse haben exponentielle Abhängigkeiten von der Temperatur. Daher ist ein verhältnismäßig großer Einfluß von unvermeidbaren Irreproduzierbarkeiten im Temperaturprofil zu erwarten. Diese führen insbesondere bei den kleineren Probenmengen fraktionierter Miniemulsionen zu einer etwas größeren Streuung der Ergebnisse. Der Einfluß der Rekombination von Radikalen mit überlebenden Radikalen nach dem Temperaturpuls kann sich zudem zwischen unterschiedlichen Miniemulsionsansätzen unterscheiden.

Die Ergebnisse unterschiedlicher Proben sind gut miteinander vergleichbar, wenn sie von derselben Miniemulsion abstammen und wenn die Versuche am selben Tag gemacht wurden. Deshalb wurden in den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen an keiner Stelle Datensätze gemischt. Eine Reproduzierbarkeitsuntersuchung ist beispielhaft für Versuche, bei denen 30 g Miniemulsion aufgeheizt wurden, in Diagramm 17 dargestellt. Diagramm 18 zeigt die Reproduzierbarkeit in Versuchen, in denen Fraktionen von jeweils 5 g Miniemulsion aufgeheizt wurden.

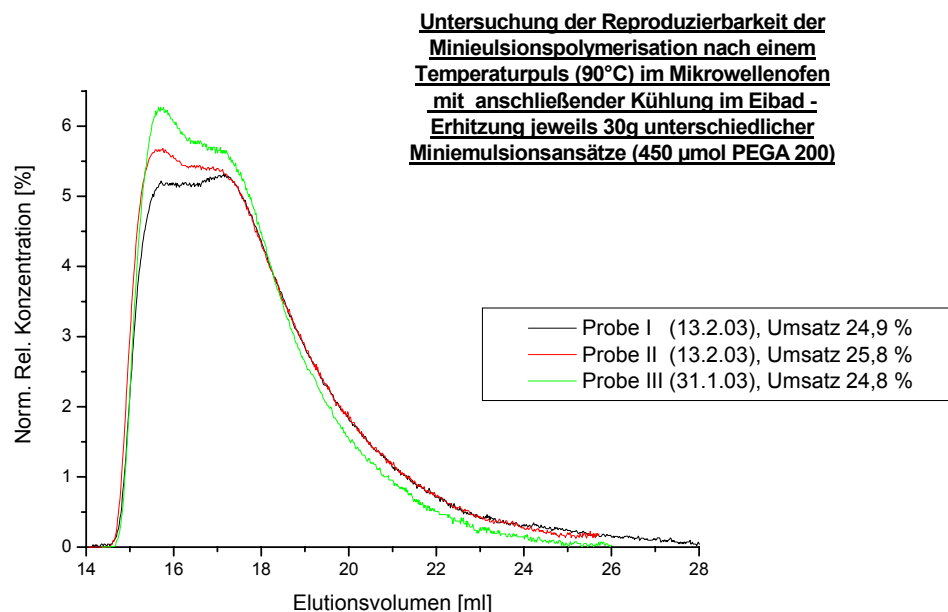


Diagramm 17: Umsatzgewichteteres Elugramm zur Reproduzierbarkeit der Surviving Radical Polymerization beim Erhitzen von 30 g Miniemulsion auf 90 °C bei 1000 W in der Mikrowelle mit anschließender Eiskühlung. Dargestellt sind die ersten drei mit 450 µmol PEGA 200 gemachten Versuche.

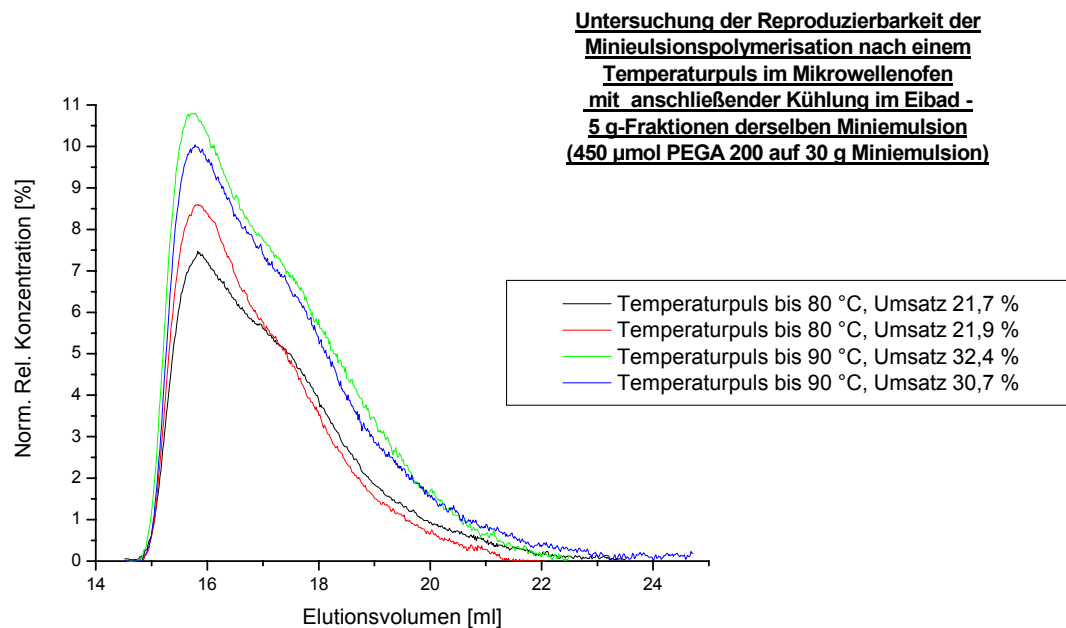


Diagramm 18: Umsatzgewichtetes Elugramm zur Reproduzierbarkeit der Surviving Radical Polymerization beim Erhitzen von 5 g-Fractionen einer Miniemulsion auf 90 °C bei 1000 W in der Mikrowelle mit anschließender Eiskühlung. Die größeren Schwankungen in der Molmassenverteilung sind auf größere Schwankungen im Temperaturprofil aufgrund der geringen Probenmenge zurückzuführen. (Stabilisierung durch 0,5 g oTp; der Umsatz ist durch eine Blindprobe korrigiert.)

4.1.4.5.3 Ansatz zur Verbesserung der Ausbeute an überlebenden Radikalen

Um die Streubreite der Ergebnisse zu verringern, muß die Ausbeute an überlebenden Radikalen verbessert werden. Hierfür müssten in einem Temperaturpuls jedem Tröpfchen eine ausreichende Zahl an Radikalen zur Verfügung gestellt werden, um statistisch reproduzierbar nach dem zero-one-Gesetz in 50 % der Tröpfchen ein überlebendes Radikal zu erzeugen. Dazu können etwas längere Temperaturpulse gewählt werden, was aber gleichzeitig zu mehr durch klassische Polymerisationsmechanismen gebildetem Polymer führt und die Raum-Zeit-Ausbeute schmälert. Eine Alternative stellt die Wahl von Initiatoren mit niedrigerer Zerfallstemperatur dar. Wesentlich für die Streubreite der Ergebnisse scheinen jedoch neben der Zahl der freigesetzten Radikale vor allem der Ort und der Zeitpunkt ihrer Freisetzung zu sein. Dafür spricht, daß vielfach die mit unterschiedlichen Miniemulsionen bei gleicher Temperaturbehandlung erhaltenen Ergebnisse stark voneinander abweichen. In diesem Sinne sollen zwei Lösungsansätze dargestellt werden, die sich aus den bereits vorgestellten Versuchen ergeben.

4.1.4.5.3.1 Verbesserung des Initiators

Ein für die Surviving Radical Polymerization ideal geeigneter Initiator sollte vor allem zwei Charakteristika aufweisen:

1. Eine niedrige Zerfallstemperatur, idealerweise zwischen 50 und 60 °C, um energieeffizient und innerhalb kurzer Zeit ausreichend Radikale erzeugen zu können. Wegen der guten Erfahrungen mit PEGA 200 und AIBN wäre ein Azoinitiator günstig.

2. Einen amphiphilen Charakter, der im Idealfall durch eine unsymmetrische Molekularstruktur hervorgerufen wird. Dadurch sollte je ein im Tröpfchen verbleibendes lipophiles und ein in die Wasserphase wanderndes hydrophiles Radikal erzeugt werden und somit die Rekombination im Tröpfchenkäfig vermieden werden. Oligoethylenoxidgruppen wie in PEGA 200 sind wegen ihrer temperaturabhängigen Wasserlöslichkeit und der daraus resultierenden statistische Veränderung des Aufenthaltsortes im Verlauf der Temperaturbehandlung nicht günstig.

4.1.4.5.3.2 Einsatz geeigneter radikalaktiver Hilfssubstanzen

Gemäß dem Modell zur Wirkungsweise von DHBS wäre der kombinierte Einsatz eines optimierten Initiators mit einem Retarder günstig. Für einen idealen Retarder sind die folgenden Eigenschaften wichtig:

- Die Übertragungsgeschwindigkeit auf Radikale: Sie muß ausreichend groß sein, damit der Retarder Radikale einfangen und dadurch wirksam werden kann.
- Die Stabilisierung des Radikals: Radikale müssen ausreichend stabilisiert werden, um erst nach dem Temperaturpuls freigesetzt zu werden, der Retarder darf aber nicht inhibierend wirken.
- Die Polarität: Für eine Nachführung sind wasserlösliche Retarder günstig. Dabei müssen sie in Abhängigkeit vom Initiator am richtigen Ort im System sein.
- Die Eigenschaft, irreversibel in eine Polymerkette eingebaut zu werden: Reversible Reagenzien, wie sie in der SFRP verwendet werden, behindern die Reaktion der überlebenden Radikale noch lange nach dem Ende des Temperaturpulses.

Ein wasserlösliches, amphiphiles Nitrobenzolderivat, z. B. ein Nitrobenzolsulfonsäuresalz, erscheint für die Verwendung in Styrolminiemulsionen eine geeignete Wahl zu sein.

4.1.5 Zusammenfassung und Ausblick

4.1.5.1 Die mikrowelleninduzierte Miniemulsions-Polymerisation mit überlebenden Radikalen

Es wurde die Entdeckung außergewöhnlich großer Umsätze bei gleichzeitig extrem hohen Molekulargewichten bei der mikrowelleninduzierten Miniemulsionspolymerisation beschrieben. Zur Erklärung der experimentellen Befunde wurde das Modell der überlebenden Radikale (Surviving Radicals) entwickelt. Danach werden die amphiphilen Azoinitiatoren AIBN und PEGA 200 durch kurze Temperaturpulse zersetzt und bilden Radikale, die ohne die Möglichkeit zur Rekombination in den Tröpfchen den Temperaturpuls überleben, dem sie ihre Entstehung verdanken. Weil bei hinreichender Sauberkeit für sie keine Möglichkeit der Termination besteht, werden sie das Monomertöpfchen, in dem sie „gefangen“ sind vollständig und zu hochmolekularem Polymer umwandeln.

Die Entdeckung dieses neuen kinetischen Effekts wurde nur durch die enge Vernetzung von Reaktions- und Verfahrenstechnik mit chemischer Grundlagenwissenschaft möglich. Dabei bestand die Rolle des Ingenieurwesens zunächst in der Schaffung neuartiger Reaktionsbedingungen durch die schnelle Probenerhitzung im Mikrowellenofen, die ursächlich für das Auftreten überlebender

Radikale ist. Im Hinblick sowohl auf die Verbesserung der Reproduzierbarkeit als auch auf eine Maßstabsvergrößerung des Prozesses für die industrielle Anwendung wurde dann ein kontinuierlicher Mikrowellen-Durchflussreaktor entwickelt. Eine Maßstabsvergrößerung des Satzbetriebes wäre wegen der erforderlichen Heizraten gar nicht möglich. Die Rolle der chemischen Grundlagenforschung bestand in der Entwicklung eines Modells zum Reaktionsmechanismus und in der noch nicht ganz abgeschlossenen Optimierung der Produkteigenschaften und ihrer Ausbeuten durch den Zusatz radikalaktiver Additive und die Wahl besonders geeigneter Initiatoren.

4.1.5.1.1 Voraussetzungen für die Surviving Radical Polymerization

Gemäß der Modellvorstellung müssen für die erfolgreiche Produktion überlebender Radikale die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

- Eine schnelle und über die gesamte Miniemulsion gleichmäßige Erzeugung weniger Radikale.
- Eine große Zahl an Nanoreaktoren, wie sie z.B. in Miniemulsionen vorliegt.
- Eine hinreichende Sauberkeit des Systems, um eine Polymerisation mit extrem wenigen Radikalen zu ermöglichen (jedoch ist Höchstreinheit nicht erforderlich).
- Die Wahl eines passenden Initiators (amphiphil, niedrige Zerfallstemperatur).

Weder die Miniemulgierung – wie am Beispiel der mikrowellengepulsten Emulsionspolymerisation gezeigt – noch die Verwendung von Mikrowellen sind Voraussetzung für das Auftreten überlebender Radikale. Es handelt sich vielmehr um ein generelles Phänomen der Heterophasenpolymerisation.

4.1.5.1.2 Vor- und Nachteile der Surviving Radical Polymerization

Die Polymerisation mit überlebenden Radikalen bietet wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Polymerisationen. Neben einer Vielzahl von sich aus dem Modell ergebenden Möglichkeiten (s. u.), konnten bereits folgende Vorteile in dieser Arbeit nachgewiesen werden:

- Erzeugung neuer Materialeigenschaften durch anders kaum herstellbare, extrem große Molekulargewichte. Das Polymer ist sehr fest und spröde.
- Eine technisch ohne großen Aufwand erreichbare Reinheit des Systems ist akzeptabel, da die Verunreinigungen auf nur wenige Tropfen aufgeteilt sind.
- Sehr große formale Raum-Zeit-Ausbeuten! Die Verweilzeiten in der Mikrowelle (Netto-Reaktionszeiten) sind extrem kurz – auch, wenn sie nicht der tatsächlichen Reaktionszeit entsprechen.
- Flexibilität der Methode durch Nachführung amphiphiler, radikalaktiver Moleküle: So kann die Molmasse mit Hilfe von Transferagenzien effektiv gesteuert werden.
- Kontinuierliche Prozessführung und die Möglichkeit des Scale-up für die industrielle Produktion wurden in einer Pilotanlage nachgewiesen.

Dabei ist jedoch nach gegenwärtigem Stand der Forschung ein Nachteil der Surviving Radical Polymerization noch nicht überwunden: Aufgrund der geforderten, geringen Zahl an Radikalen, sind die Schwankungen der in gleichartigen Pulsen erzielten Umsätze und Molekulargewichte groß. Konkrete Verbesserungsvorschläge sehen die Wahl anderer Initiatoren und die Zugabe von Transferagenzien vor. Ein allgemeiner Nachteil für den industriellen Einsatz der

Miniemulsionspolymerisation ist die große, erforderliche Emulgierenergie. Ein energieeffizientes Alternativverfahren wird im Abschnitt 4.3 zur Membranemulgierung in dieser Dissertationsschrift vorgestellt.

4.1.5.1.3 Vergleich der Mikrowellenheizung mit konventionellen Heizverfahren

Surviving Radical Polymerization wurde in gepulsten Mikrowellenexperimenten entdeckt. Mit großer Sicherheit kann sie jedoch in Miniemulsionen mit jedem Verfahren ausgeführt werden, das in der Lage ist, innerhalb kurzer Zeit über das Probenvolumen gleichmäßig verteilt Radikale freizusetzen („Radikalpuls“). Daher ist die Herstellung von Latizes durch die Surviving Radical Methode durch konventionelle Heizverfahren durchaus denkbar. Zum Beispiel lassen sich mit Cross-Flow-Mikroreaktoren sehr schnelle Aufheizraten (und auch Kühlraten) realisieren. Die Erhitzung durch Mikrowellenpulse scheint für die Untersuchung der Effekte im Labor jedoch aufgrund einer Reihe von Vorteilen das besser geeignete Verfahren zu sein:

- Größere Flexibilität als konventionelle Wärmetauscher durch einfache Veränderung der Mikrowellenleistung (meist sind Heizdampf und Volumenströme vorgegeben).
- Bessere Kontrolle des Prozesses durch einfache Leistungsvariation und sofortiges Ende der Heizung nach Notabschalten (keine Wärmekapazität des Heizmediums).
- Einfache Regelung der Heizleistung nach der Zieltemperatur am Reaktorausgang.
- Gleichmäßigeres Aufheizen der Probe durch Strahlungsabsorption und nicht durch konduktive Wärmeübertragung.
- Weniger Platzbedarf, sehr wahrscheinlich geringere Investitionskosten als für den Bau eines herkömmlichen Hochleistungswärmetauschers (z.B. Rohrbündelwärmetauscher).

Mikrowellen lassen sich mittel- und großtechnisch jederzeit durch moderne Lösungen der technischen Chemie ersetzen. Die hier beschriebenen Ergebnisse gelten unabhängig vom Heizverfahren und sind unmittelbar übertragbar. Industriell kann dies vor allem wegen der im Vergleich zu Heizdampf höheren Energiekosten des für den Betrieb eines Mikrowellenofens erforderlichen, elektrischen Stroms und – nicht zuletzt – wegen der geringen Erfahrung der meisten Unternehmen im Umgang mit Mikrowellen interessant sein.

4.1.5.2 Die wissenschaftliche Bedeutung der Surviving Radical Polymerization

Abgesehen von der potentiell großen Bedeutung in der technischen Latexproduktion, hebt sich die Surviving Radical Polymerisation in mehreren wesentlichen Punkten grundsätzlich von den Beobachtungen ab, die bei allen bisher erforschten Polymerisationsmethoden gemacht wurden.

Deshalb ist diese Methode auch vom wissenschaftlichen Standpunkt her überaus interessant:

- Sie ist ein quasi-„lebendes“ System der freien radikalischen Polymerisation. Dabei müssen bereits in der Definition von „lebenden Polymerisationen“ zwei Aspekte betrachtet werden: Zwar ist das System nahezu rekombinations- und terminationsfrei, dennoch können die Ketten nicht unbegrenzt wachsen, weil – bedingt durch physikalische Gesetzmäßigkeiten – an der Transfergrenze eine unvermeidbare Kettenübertragung auf das Monomer erfolgt.
- Mit dieser Methode können sehr große Molekulargewichte in hervorragender Ausbeute hergestellt werden, wie es – wenn überhaupt – zuvor nur in Systemen von geringer praktischer Bedeutung (extreme Reinheit, lange Dauer, ...) möglich war.

- Im Widerspruch zu den üblichen Befunden, denen zufolge Transferagenzien die Reaktionsgeschwindigkeit senken, haben sie hier eine formale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und einen verbesserten den Umsatz nach einem Mikrowellenpuls zur Folge.
- Im Gegensatz zu allen bisherigen radikalischen Polymerisationsmethoden verschiebt sich das mittlere Molekulargewicht unter folgenden Bedingungen zu größeren Werten
 - o gerade, wenn innerhalb kürzester Zeiten große Umsätze erzielt werden (bei kurzen Temperaturpulsen),
 - o beim Einsatz von größeren Initiatorkonzentrationen (Bildung von mehr überlebenden Radikalen, dadurch mehr hochmolekulare Spezies im Vergleich zu den Polymerketten, die durch andere Prozesse erzeugt wurden.),
 - o durch Aufheizen zu höheren Temperaturen (Bildung von mehr überlebenden Radikalen, dadurch mehr hochmolekulare Spezies im Vergleich zu den Polymerketten, die durch auf andere Prozesse erzeugt wurden.).

4.1.5.3 Ein Ausblick für die Surviving Radical Polymerization

4.1.5.3.1 Die Vorprogrammierung von Molekulargewichtsverteilungen

Kunststoffe mit neuen Materialeigenschaften können wesentlich wirtschaftlicher entwickelt und hergestellt werden, wenn man die Molekulargewichtsverteilungen von Massenkunststoffen an die Bedürfnisse der Anwendung anpasst als wenn man neuartige Monomere einsetzt. Eine gute Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung bei gleichzeitig einfachen und preiswerten Herstellungsmethoden ist daher für die Industrie sehr interessant. Die mikrowelleninduzierte Miniemulsionspolymerisation erlaubt durch die präzise Einstellung der Temperatur eine exakte Kontrolle der Radikalproduktion und damit auch der Molekulargewichte bis hin zu Werten, die mit anderen Verfahren in technischem Maßstab nicht herstellbar sind. Beispielsweise könnte für ein maßgeschneidertes Produkt, dessen Molmassenverteilung in Abbildung 20 dargestellt ist, in einer ersten Stufe durch einen Surviving Radical Puls das extrem hochmolekulare Polymer (1) hergestellt werden. Sodann könnte in einer zweiten Stufe durch einen langen Puls bei ca. 85 °C Polymer mit 10^6 g / mol Molekulargewicht (2) und in einer dritten Stufe – in einer Funktionalisierungsreaktion unter Einsatz eines amphiphilen Telogens – niedermolekulares Polymer (3) erzeugt werden. Für die Herstellung aller drei Molmassen können die Vorteile der Surviving Radical Polymerisation genutzt werden, wenn statt eines langen Temperaturpulses in (2) ein kurzer Surviving Radical Temperaturpuls in Kombination mit einem passenden Transferagens angewendet wird. Das Produkt würde so als Latex aus einer „Eintopf“-Synthese erhalten werden.

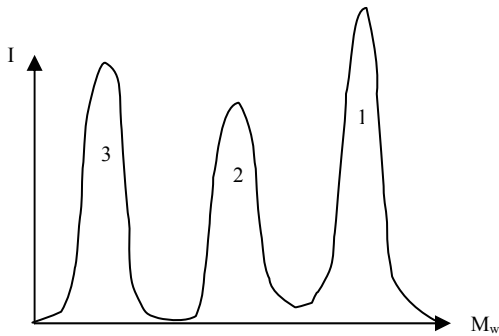


Abbildung 20: Trimodale Molmassenverteilung, wie sie durch die mikrowelleninduzierte Surviving Radical Polymerisation in einem Dreischritt-Prozeß möglich wird.

4.1.5.3.2 Eine kontinuierliche industrielle Produktionsanlage für Surviving Radical-Latizes

In Abbildung 21 ist das Fließbild einer mehrstufigen, kontinuierlichen Produktionsanlage für die industrielle Herstellung von Polymeren in der Mikrowelle dargestellt. Mit dieser Anlage kann ein Latex mit definierter, polymodaler Molmassenverteilung hergestellt werden, wie er im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde. Dabei ermöglicht die Surviving Radical Polymerization hervorragende Raum-Zeit-Ausbeuten. Nach der Vor- und Miniemulgierung (mit Ultraschall) wird der Latex temperiert und dann in der ersten Stufe mit Mikrowellen erhitzt. Nach der Abkühlung im Wärmetauscher wird ein erstes Transferagens TA_1 zugegeben. Diese Schritte können wiederholt werden, bis die gewünschte Molmassenverteilung in einem vollständig umgesetzten Latex erhalten ist.

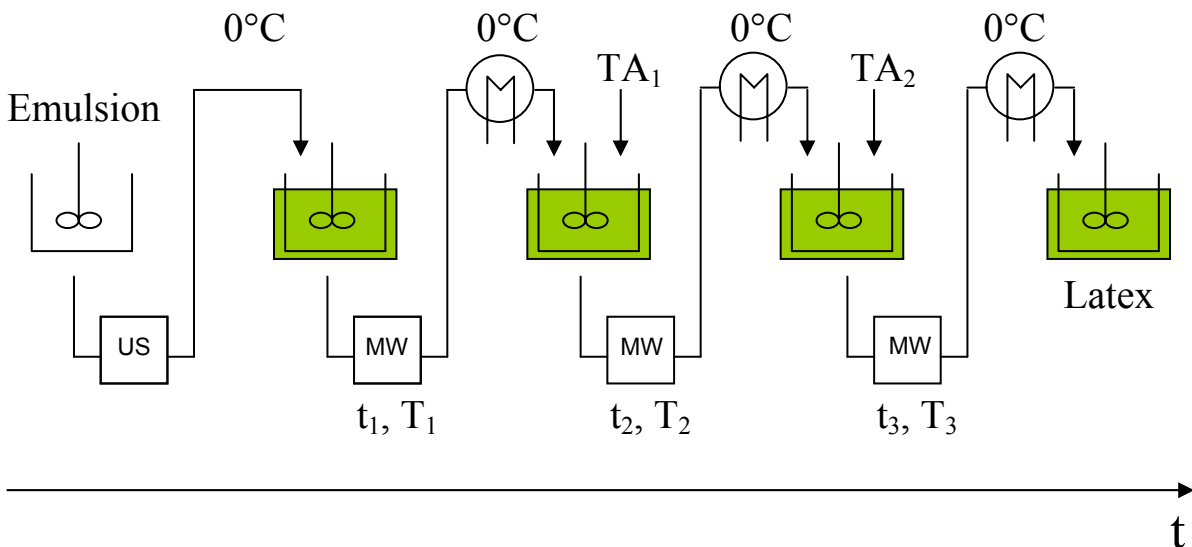


Abbildung 21: Fließbild einer mehrstufigen, kontinuierlichen Produktionsanlage zur industriellen Herstellung von Polymeren mit multimodaler Molmassenverteilung.

4.1.5.3.3 *Künftige Forschung auf dem Gebiet der Surviving Radical Polymerization*

Um das ganze Potential der Surviving Radical Polymerization nutzen zu können, besteht großer Forschungsbedarf in einer Vielzahl von Gebieten. Die folgende Liste enthält einige Vorschläge für künftige Projekte:

- Chemische und technische Verbesserungen
 - o Suche nach dem optimalen Initiator und einer technisch sinnvollen Konzentration (ggf. Suche nach einem optimalen Retarder) mit dem Ziel, vollständig reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.
 - o Ermittlung der besten Art des Scaling-up zum industriellen Prozeß (Optimierung Wellenlänge der Mikrowellen – Leistung – Probenschichtdicke)
 - o Überprüfung der folgenden, sich aus dem Modell ergebenden Hypothesen:
 - Umsätze von mehr als 50% sind innerhalb eines Pulses durch Diffusionsvorgänge in der Surviving Radical-Phase möglich.
 - Das System arbeitet garantiert koagulatfrei, da Surviving Radicals in großen Tröpfchen auf Grund von Verunreinigungen nicht auftreten oder nur zu kleinen Umsätzen darin führen können.
- Nachweis der flexiblen und allgemeinen Anwendbarkeit:
 - o durch Vorprogrammierung der Temperaturprofile,
 - o durch den Einsatz anderer Monomere,
 - o durch Verwendung inverser Miniemulsionssysteme (Hierbei ist insbesondere der Maxwell-Wagner-Effekt zu nutzen, der in Abschnitt 4.2 dieser Arbeit für inverse Emulsionen beschrieben wird.),
 - o durch den Einsatz von Additiven, wie z.B. Transferagenzien bzw. Telogenen zur Funktionalisierung,
 - o durch die Nachführung von radikalaktiven Reagenzien (Hierbei ist insbesondere der Einfluß von deren Polarität / Amphiphilie auf die Verteilung innerhalb der Miniemulsion zu überprüfen und es sind die idealen prozesstechnischen Bedingungen dafür festzulegen.).
- Überprüfung der Ausführbarkeit folgender, weiterer Ideen:
 - o Nachweis des Potentials, Polymer mit engen Molmassenverteilungen durch Surviving Radical Polymerization herzustellen, da
 - die Radikalgenerationszeiten (Induktionszeiten) kurz sind und die Wachstumszeiten vergleichsweise lang,
 - keine Rekombination möglich ist,
 - die Kombination mit kontrollierten Systemen, in denen u. U. mehrere schlafende Ketten pro Tröpfchen vorliegen, einfach ist
 - o Herstellung von Core-Shell-Hohlpartikeln durch Nachführung eines zweiten Monomers
 - o Molekulargewichtssteuerung durch Nutzung der unterschiedlichen Transfergrenzen bei unterschiedlichen Temperaturen. (enge Molmassenverteilungen, keine Endfunktionalitäten.)

4.1.5.3.4 Gebiete mit dem dringlichsten Forschungsbedarf

Die vielfältigen Anwendungen und das große Potential der Surviving Radical Polymerization für den industriellen Einsatz erfordern die strikte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Dazu sollte zunächst der Initiator optimiert werden: Wünschenswert wäre ein asymmetrischer, amphiphiler Initiator mit niedriger Zerfallstemperatur (10-Stunden-Halbwertstemperatur $< 70\text{ °C}$), der ein sehr hydrophiles und ein recht hydrophobes Radikal bildet, im Idealfall ein Azoinitiator. Sollte auch damit der gewünschte Effekt nicht erreicht werden, so wäre die Suche nach einem geeigneten Retarder / Transferagens zur Verbesserung der Ausbeute an überlebenden Radikalen angebracht. Sodann wäre die Optimierung der Konzentrationen von Initiator und Additiven in Abhängigkeit von der Polarität des eingesetzten Monomers sinnvoll, bevor die Übertragbarkeit des Konzeptes auch auf inverse Systeme nachgewiesen wird.

Gelingt es, geeignete Lösungen auf diesen Forschungsgebieten zu finden, so ist die Surviving Radical Polymerization eine industriell höchst interessante Methode der Latexproduktion, da sie die eingangs geforderten Kriterien für technische Prozesse voll erfüllt: Sie erlaubt eine kontinuierliche Prozeßführung, wie sie bis heute für die großtechnische Erzeugung vieler Latizes nicht verfügbar ist. Sie verspricht eine bisher unerreichte Raum-Zeit-Ausbeute und eine überragende Vielseitigkeit bei gleichzeitig geringem Energiebedarf – trotz des erforderlichen Miniemulgierungsschrittes: Sie ist ein potentiell praktikables, freies radikalisches System, bei dem die Kettenreaktion der Polymerisation nur einmal angestoßen werden muß, um dann von allein bis zu hohen Umsätzen abzulaufen.

4.2 Heizung inverser Miniemulsionen im Mikrowellenfeld – die Größenabhängigkeit einer Maxwell-Wagner-Relaxation

4.2.1 Motivation

In der Heterophasenpolymerisation mit thermischen Radikalinitiatoren wird viel Energie dafür aufgewendet, eine nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligte kontinuierliche Phase aufzuheizen. Das wird gerade in der Miniemulsionspolymerisation deutlich, in der das Dispersionsmittel vielfach nur benötigt wird, um die einzelnen Tröpfchen – oder Nanoreaktoren – voneinander zu trennen. Es wäre daher vorteilhaft, lediglich die Nanoreaktoren aufzuheizen und die 80 – 90 % Flüssigkeit darum herum kalt zu lassen. Auf dieser Überlegung basiert die Idee, inverse Miniemulsionen mit Mikrowellenstrahlung zu erhitzen. Sie soll selektiv von den Wassertröpfchen absorbiert werden, während von der kontinuierlichen, organischen Phase erwartet wird, daß sie sich als unpolare, nicht leitende Flüssigkeit mikrowelleninert verhält. Wegen der enormen spezifischen Oberfläche der Nanoreaktoren muß ein schneller Wärmeübergang auf die kontinuierliche Phase befürchtet werden. Dennoch müßte sich bei ausreichenden Mikrowellenleistungen ein Temperaturgradient zwischen dem Inneren der Tröpfchen und der kontinuierlichen Phase ausbilden und positiv auf den Energieverbrauch auswirken. Es wurde jedoch auch nach langen Aufheizzeiten bei großen Mikrowellenleistungen keine thermisch initiierte Reaktion beobachtet.

4.2.2 Beobachtungen bei Mikrowellenexperimenten

4.2.2.1 Die Problematik des Aufheizens

In Versuchen mit inversen Miniemulsionen, bei denen 2 g wässrige Acrylamid-Lösung in 20 g Paraffinöl dispergiert waren, fand auch nach langen Aufheizzeiten bei großen Mikrowellenleistungen keine Polymerisation statt. Für die Umsatzbestimmung wurde hierbei aus NMR-Spektren die relative Abnahme des Doppelbindungssignals des unumgesetzten Monomers zu einer wasserlöslichen, aromatischen Referenzsubstanz ermittelt. Erst nach fast neun Minuten bei 500 W Mikrowellenleistung konnte in Proben mit 2 g Wassergehalt eine Reaktion beobachtet werden. (Zum Vergleich: Bei dieser Leistung dauert es normalerweise nicht einmal vier Minuten, um 200 ml Wasser zum Sieden zu bringen.) Wegen der großen Wachstumskonstanten von Acrylamid wurde dann ein Runaway beobachtet, bei dem die Probe durch die Wärmetönung der exothermen Polymerisationsreaktion aufschäumte. Der anschließend gemessene Umsatz war fast vollständig.

Die Probentemperatur während der Aufheizung im Mikrowellenofen wurde mit einem Thermoelement, das in die Probe eintauchte, und einem optischen Temperatursensor zur Bestimmung der Oberflächentemperatur des Probengefäßes verfolgt. Die Messfehler dabei waren groß, da das Thermoelement durch geringfügiges Einkoppeln des Mikrowellenfeldes erhitzt wurde und so zunächst zu große Werte anzeigte. Abweichungen vom tatsächlichen Wert treten auch bei der optischen Messung auf, die nur eine indirekte Messung der Probentemperatur erlaubt. Beide Methoden zeigen jedoch, daß die neun Minuten bis zum Einsetzen der Polymerisation für das Aufheizen der Probe auf 90 – 100 °C benötigt wurden. Dies wurde durch gravimetrische

Untersuchungen bestätigt: Da innerhalb dieser Dauer das Probengewicht unverändert blieb, war offensichtlich noch kein Wasser verdampft – die Temperatur der Wassertröpfchen hatte also zu keinem Zeitpunkt 100 °C überstiegen.

Somit ergibt sich die Frage: Warum werden inverse Miniemulsionen im Mikrowellenofen nicht warm? Dies ist umso verwunderlicher, als die Tröpfchen mit einer einmolaren Kochsalzlösung osmotisch stabilisiert sind: Für Elektrolytlösungen wäre ein noch besseres Aufheizverhalten als bei reinem Wasser zu erwarten gewesen.

4.2.2.2 Die Theorie des effektiven Mediums

4.2.2.2.1 Grundlagen

Der experimentelle Befund, daß sich inverse Miniemulsionen in funktionsfähigen Mikrowellenöfen nur unerwartet langsam aufheizen lassen, kann auf ihr schlechtes dielektrisches Absorptionsverhalten zurückgeführt werden. Eine Erklärung dafür bietet die bereits von Maxwell aufgestellte Theorie des effektiven Mediums^{30[124]}. Sie besagt, daß die Struktur eines mehrphasigen Systems dann von elektromagnetischer Strahlung nicht mehr aufgelöst werden kann, wenn die Wellenlänge deutlich größer ist als die charakteristische Länge der Struktur. Für die elektromagnetische Strahlung stellt sich das heterogene System dann als ein homogenes dar, dessen Eigenschaften sich aus den Bulk-Eigenschaften³¹ der einzelnen Komponenten zusammensetzen. Schematisch ist ein solches System in Abbildung 22 dargestellt. Dabei sind die dielektrischen Konstanten frequenzabhängige Funktionen, in denen der Index 1 die Werte der kontinuierlichen Phase, der Index 2 die der dispersen Phase kennzeichnet. Damit ergeben sich die komplexen dielektrischen Konstanten ϵ^* der jeweiligen Phasen zu $\epsilon_1^* = \epsilon_1' - i \epsilon_1''$ bzw. $\epsilon_2^* = \epsilon_2' - i \epsilon_2''$. In diesen Gleichungen sind ϵ' der die Kapazität charakterisierende Realteil und ϵ'' der den dielektrischen Verlust charakterisierende Imaginärteil. (i steht für die Wurzel von -1 .) Die Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit Miniemulsionen ist ein klassisches Beispiel eines effektiven Mediums: Während die Wellenlänge eines Mikrowellenofens (Betriebsfrequenz: 2,45 GHz) bei $1,225 \cdot 10^{-1}$ m liegt, ist der Durchmesser eines Miniemulsionströpfchens mit ungefähr 10^{-7} m um sechs Größenordnungen kleiner.

Quantitative Aussagen über das Mikrowellen-Absorptionsverhalten lassen sich mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie machen. Hierbei kann der dielektrische Verlust in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. der Wellenlänge ermittelt werden. Alle im Folgenden beschriebenen Berechnungen und Messungen beziehen sich auf Miniemulsionen und Emulsionen einer reinen Kochsalzlösung, da sich ihr Aufheizverhalten qualitativ nicht von dem der Systeme unterscheidet, in denen zusätzlich Acrylamid enthalten ist. Auf diese Weise kann ein physikalisch wesentlich einfacher zu behandelndes vier-Komponenten-System aus Isopar M, KLE-Tensid, Wasser und Kochsalz betrachtet werden, in dem auf die Konstanten und Werte (z. B. Leitfähigkeit, Viskosität)

³⁰ Anmerkung: Die Maxwell'sche Beschreibung effektiver Medien aus dem 19. Jahrhundert erhielt von Karl Willy Wagner 1914 [123] (K. W. Wagner, *Arch. Elektrotech.* **1914**, 2, 371.) eine generalisierte mathematische Beschreibung zur Berechnung komplexer dielektrischer Funktionen.

³¹ Anmerkung: Bulk-Eigenschaften sind die Eigenschaften der unstrukturierten Reinstoffe.

gut untersuchter Kochsalzlösungen zurückgegriffen werden kann. Überdies sind solche Miniemulsionen ungiftig.

Um herauszufinden, ob sich inverse Miniemulsionen gemäß der Voraussagen des effektiven Mediums verhalten, wurden die dielektrische Spektren mehrerer Proben aufgenommen und mit nach unterschiedlichen Modellen berechneten Werten verglichen.

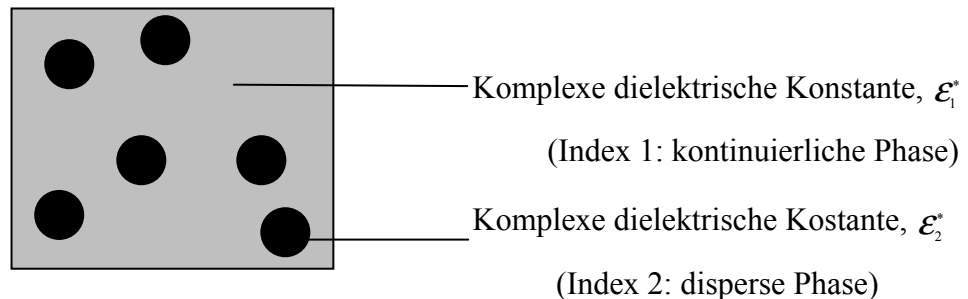


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines Zweiphasensystems, für das der Ansatz des effektiven Mediums gilt. Die Eigenschaften beider Phasen sind jeweils durch die komplexen dielektrischen Konstanten (Permittivitäten) der Reinstoffe charakterisiert, aus denen sich eine einheitliche Permittivität für das Zweiphasensystem berechnen läßt.

4.2.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Für die Messungen wurde ein dielektrisches Spektrometer verwendet, in dem sich die Probe als Dielektrikum zwischen den Platten eines Kondensators befindet. An diesen wird ein elektrisches Hochfrequenzfeld angelegt. Um eine für Frequenzen von bis zu 1,8 GHz ausreichend kleine Kapazität zu erreichen werden runde Kondensatorplatten mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Probenschichtdicke von 5 μm verwendet, die durch Glasfäden als Abstandshalter fixiert werden. Der Aufbau ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden in einer solchen Apparatur bei 23 $^{\circ}\text{C}$ im Frequenzbereich von 0,001 bis 1,8 GHz gemacht.

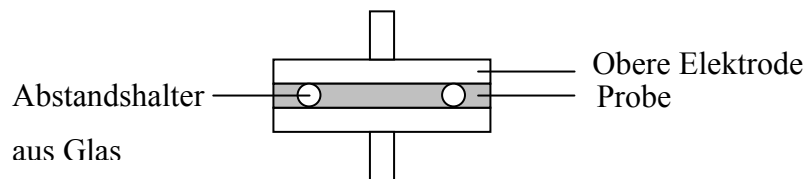


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Messzelle des verwendeten dielektrischen Spektrometers.

Zunächst wurden die dielektrischen Eigenschaften der reinen Komponenten der Miniemulsion einzeln gemessen. In Diagramm 19 sind die Spektren einer Lösung des Tensids KLE 4442 in Isopar M (kontinuierliche Phase der Emulsionen) und einer einmolaren Kochsalzlösung (zu dispergierende Phase) dargestellt. KLE-Tenside sind Polyethylenoxid-Block-Poly(ethylen-co-butyl)en) Block-Copolymere, Isopar M ist ein Paraffinöl.

Es fallen die vergleichsweise sehr kleinen Werte des imaginären Teils ϵ'' der komplexen dielektrischen Konstante (Permittivität) der kontinuierlichen Phase auf. Diese stimmen mit den nicht dargestellten Ergebnissen der Untersuchung reinen Isopars überein, so daß man davon ausgehen kann, daß die Lösung des Tensids keinen nennenswerten dielektrischen Verlust hervorruft. Gleiches gilt für den Realteil der komplexen Permittivität. Eine wässrige

Natriumchlorid-Lösung weist in Übereinstimmung mit den in Diagramm 20 dargestellten Werten aus der Literatur bis zu Frequenzen von 1 GHz monoton fallende Werte sowohl des realen (ϵ') als auch des imaginären Teils (ϵ'') der dielektrischen Konstante auf, was auf Effekte der mit zunehmender Frequenz schlechter werdenden elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

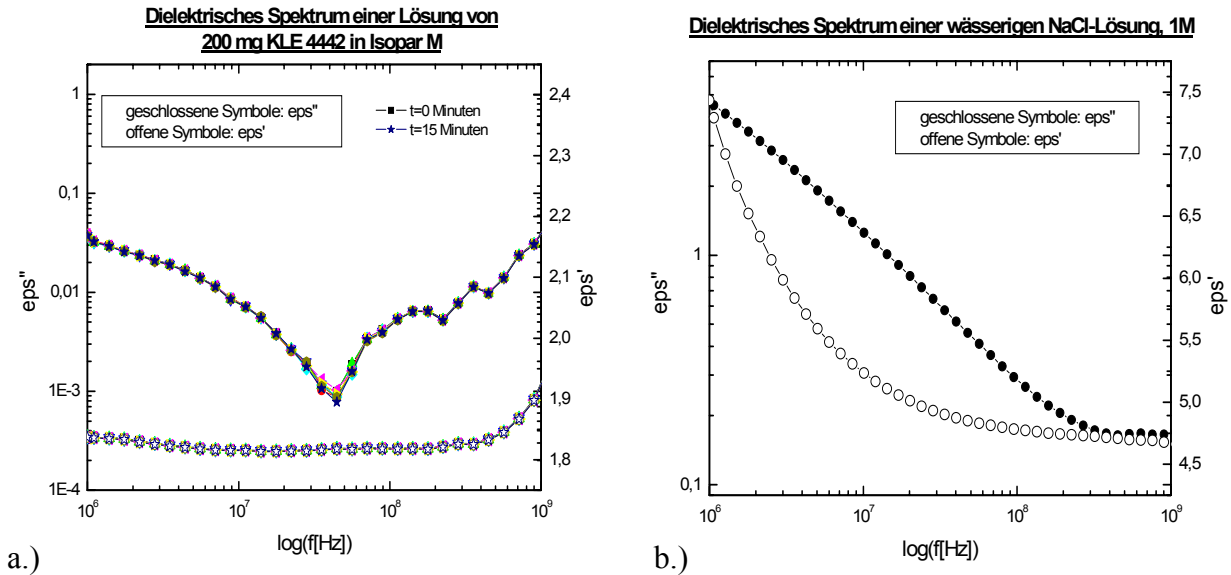


Diagramm 19: Dielektrische Spektren der reinen Komponenten der Miniemulsion (in unterschiedlicher Skalierung):

- a.) Die kontinuierliche Phase bestehend aus einer Lösung des Tensids KLE 4442 in Isopar M
 b.) Die zu dispergierende Phase bestehend aus einmolarer Kochsalzlösung³²

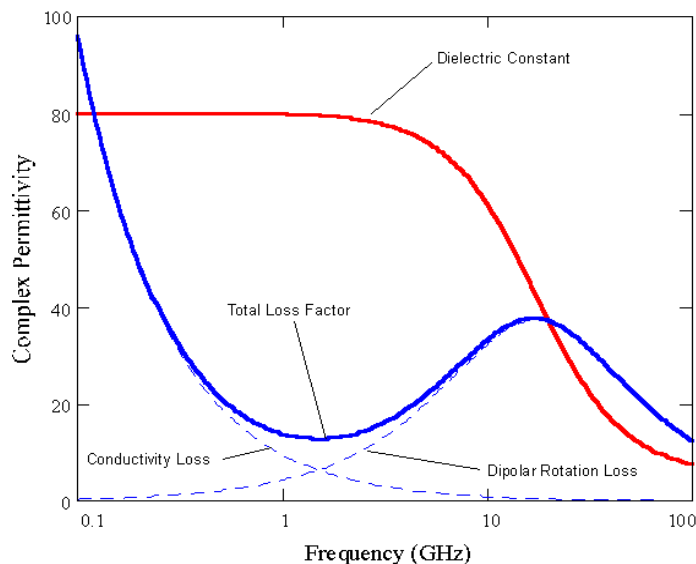


Diagramm 20: Dielektrisches Spektrum von 0,25 molarer Kochsalzlösung – Literaturwerte des realen (rot) und imaginären Teils (blau) der Permittivität in Abhängigkeit von der Frequenz. Absorptionsvorgänge durch dipolare Relaxation führen zu einem Maximum des Imaginärteils (dielektrischen Verlusts) bei ungefähr 20 GHz. Bei Frequenzen unter 1 GHz können sie jedoch vernachlässigt werden. Das Verhalten einmolarer Kochsalzlösung ist dem hier dargestellten qualitativ sehr ähnlich.

³² Anmerkung: Die Meßwerte oberhalb 1 GHz sind bei dem verwendeten Aufbau nur eingeschränkt vertrauenswürdig, da die hohe Frequenz leicht zu Abweichungen durch kapazitive Effekte des Plattenkondensators führen kann. Diese führen besonders bei schwach absorbierenden Materialien wie der kontinuierlichen Phase zu Fehlern.

Die Messung des Spektrums einer Miniemulsion, die aus den in Diagramm 19 dargestellten Komponenten im Verhältnis kontinuierliche Phase : disperse Phase = 10 : 1 hergestellt wurde, ergibt das in Diagramm 21 a.) gezeigte Spektrum. Es ist in guter Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie des effektiven Mediums: Beide Teile der komplexen dielektrischen Konstante liegen zwischen den Werten der Reinkomponenten und sind durch das Verhalten der Kochsalzlösung dominiert, deren Permittivität – insbesondere bezüglich des Imaginärteils – wesentlich größer ist als die der kontinuierlichen Phase.

4.2.2.3 Die Berechnung des dielektrischen Verhaltens

Die Theorie des effektiven Mediums wird mit unterschiedlichen mathematischen Formulierungen beschrieben, die von unterschiedlichen Randbedingungen ausgehen. In allen Modellen jedoch hängt das Ergebnis maßgeblich vom Volumenanteil f der dispersen Phase und von den komplexen Permittivitäten ϵ^* der eingesetzten Reinphasen ab. Es hängt unwesentlich von der Intensität des eingestrahlten Feldes und in manchen Ansätzen stark von der Tröpfchen- bzw. Partikelform ab, für die in den moderneren Modellen Korrekturfaktoren eingeführt werden³³. Da bei Miniemulsionen jedoch näherungsweise kugelförmige Tröpfchen vorliegen, haben derartige Effekte untergeordnete Bedeutung. Solange die Tröpfchen im Vergleich zu den Molekülen der kontinuierlichen Phase groß sind, hängt die Permittivität der Emulsion nicht von ihrer Tröpfchengröße ab. Die Modelle gehen zudem von verdünnten Systemen aus, in denen die Tröpfchen nicht miteinander wechselwirken. Auch diese Forderungen dürften die verwendeten Miniemulsionen sehr gut erfüllen. Um zu überprüfen, ob Miniemulsionen mit der Theorie des effektiven Mediums beschrieben werden können, sollen die effektiven komplexen Permittivitäten durch zwei geeignete mathematische Modelle berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

1. Beschreibung nach Maxwell-Garnett^[83, 126, 127]

Die effektive, komplexe Permittivität kann nach der Maxwell-Garnett-Formel aus den komplexen Permittivitäten der Reinstoffe berechnet werden, aus denen das Zweiphasensystem zusammengesetzt ist.

$$\epsilon_{\text{effective}}^* = \epsilon_1^* \frac{2\epsilon_1^* + \epsilon_2^* + 2f(\epsilon_2^* - \epsilon_1^*)}{2\epsilon_1^* + \epsilon_2^* - f(\epsilon_2^* - \epsilon_1^*)}$$

Dabei sind ϵ_1^* und ϵ_2^* die komplexen Permittivitäten der kontinuierlichen bzw. dispersen Phase und f ist der Volumenanteil der dispersen Phase. Diese Formel ist gültig für Volumenanteile der dispersen Phase von $f \leq 20\%$ und $\epsilon_1^* < \epsilon_2^*$. Beide Forderungen sind im Falle der zu untersuchenden Miniemulsionen sehr gut erfüllt.

³³ Anmerkung: Die ersten Formfaktoren wurden von Sillars[125] (R. W. Sillars, *J. Inst. Elect. Engrs.* **1937**, 80, 378.) für nicht-sphärische Partikel eingeführt. Ein Vergleich verschiedener Modelle zur empirischen Beschreibung effektiver Medien ist in dem guten Übersichtsartikel von Landauer gegeben[21] (R. Landauer, *edited by J.C. Garland and D.B. Tanner AIP Conf. Proc. No. 49 (AIP, New York, 1978)* **1978**.).

2. Beschreibug nach Kamiyoshi^[83]

Eine alternative Formel, die für Volumenanteile von $f \leq 0.5$ gilt, wurde von Kamiyoshi aufgestellt und soll ebenfalls für die Überprüfung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden. Sie lautet:

$$\mathcal{E}_{\text{effective}}^* = \frac{2\mathcal{E}_I^* \mathcal{E}_{II}^*}{\mathcal{E}_I^* + \mathcal{E}_{II}^*}$$

mit
$$\mathcal{E}_I^* = \mathcal{E}_1^* \left[(1+3f) \div \left(\frac{2\mathcal{E}_1^* + \mathcal{E}_2^*}{\mathcal{E}_2^* - \mathcal{E}_1^*} - f - 0.525 \left(\frac{3\mathcal{E}_2^* - 3\mathcal{E}_1^*}{4\mathcal{E}_1^* + 3\mathcal{E}_2^*} \right) f^{\frac{10}{3}} \right) \right]$$

und
$$\mathcal{E}_{II}^* = \mathcal{E}_2^* \left[1+3(1-f) \div \left(\frac{2\mathcal{E}_2^* + \mathcal{E}_1^*}{\mathcal{E}_1^* - \mathcal{E}_2^*} - (1-f) - 0.525 \left(\frac{3\mathcal{E}_1^* - 3\mathcal{E}_2^*}{4\mathcal{E}_2^* + 3\mathcal{E}_1^*} \right) (1-f)^{\frac{10}{3}} \right) \right]$$

Dabei wird nicht angegeben, ob sich die Kamiyoshi-Formel eher für Systeme mit $\epsilon_1^* > \epsilon_2^*$ oder mit $\epsilon_1^* < \epsilon_2^*$ eignet.

Die Überprüfung des Verhaltens von Miniemulsionen als effektives Medium soll bei 10^8 Hz erfolgen. Bei dieser Frequenz sind sowohl die bei niedrigen Frequenzen ausgeprägten Effekte der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektrodenpolarisation als auch die bei Frequenzen oberhalb 1 GHz auftretenden Artefakte des Spektrometers gering und es werden vertrauenswürdige Werte erwartet. Für die Berechnung der effektiven, komplexen Permittivität soll die für reines Isopar gemessene komplexe Permittivität von $\mathcal{E}_1^* = 1.96 - 0.004i$ und die für eine einmolare Kochsalzlösung aus Diagramm 19 b.) bestimmte Permittivität $\mathcal{E}_2^* = 4.755 - 0.3i$ bei 10^8 Hz verwendet werden. Um den Volumenanteil f der dispersen Phase zu ermitteln, wird zunächst aus der Dichte von Isopar ($\rho = 0,87 \text{ g / cm}^3$)^[50] und der eingesetzten Masse ($m = 20 \text{ g}$) das Volumen der kontinuierlichen Phase zu $V_C = 22,99 \text{ cm}^3$ ermittelt. Analog ergibt sich aus der Dichte einer einmolaren Kochsalzlösung ($\rho = 1,12 \text{ g / cm}^3$) und der eingesetzten Masse ($m = 2 \text{ g}$) das Volumen zu $V_D = 1,79 \text{ cm}^3$. Damit kann der Volumenanteil f nach^[127]:

$$f = \frac{V_D}{V_C + V_D}$$

zu $f = 0,072$ berechnet werden.

Mit den Werten der komplexen Permittivitäten kann nun die komplexe Permittivität des effektiven Mediums berechnet werden. Es ergibt sich nach der Maxwell-Garnett-Formel

$$\mathcal{E}_{\text{effective}}^* = 2.1 - 0.014i.$$

Unter Verwendung der Kamiyoshi-Formel erhält man

$$\mathcal{E}_{\text{effective}}^* = 2.07 - 0.0092i.$$

Wie erwartet liegen die errechneten effektiven Permittivitäten sowohl bezüglich ihres realen als auch ihres imaginären Teils zwischen den jeweiligen Werten der Reinsubstanzen, aus denen die Miniemulsion zusammengesetzt ist.

Die für die Miniemulsion gemessene komplexe Permittivität (vergleiche Diagramm 21 b.)) ergibt sich bei 10^8 Hz zu

$$\mathcal{E}^* = 2.51 - 0.045i$$

Aus dem Vergleich der nach den beiden Ansätzen von Maxwell-Garnett und Kamiyoshi berechneten Werte mit den experimentell ermittelten kann geschlossen werden, daß sich das dielektrische Verhalten von Miniemulsionen gut durch der Theorie des effektiven Mediums beschreiben lässt. Damit ist das langsame Aufheizverhalten inverser Miniemulsionen nachträglich

plausibilisiert und ihre effiziente Aufheizung mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung scheint physikalisch nur sehr schwer möglich zu sein.

4.2.2.3 Entdeckung der Größenabhängigkeit der Permittivität

Ohne die Theorie des effektiven Mediums zu berücksichtigen, wurden bei Versuchen mit dem Ziel, inverse Emulsionen mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung aufzuheizen, nicht nur Miniemulsionen eingesetzt, sondern auch normale Emulsionen gleicher Zusammensetzung, die lediglich nicht mit Ultraschall behandelt worden waren. Diese wurden bei maximaler Geschwindigkeit im Mikrowellenofen gerührt, so daß während der Mikrowellenbestrahlung Wassertröpfchen mit uneinheitlichen Durchmessern im Bereich von wenigen Mikrometern (laut DLS) vorlagen. Sie waren damit um eine gute Größenordnung größer als die Miniemulsionen.

Bei diesen Versuchen konnte ein deutlich verbessertes Aufheizverhalten im Mikrowellenofen festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist zunächst nicht verwunderlich, da größere Tröpfchen einen Schritt in Richtung einer wässrigen Bulk-Phase darstellen, die sich bekanntlich hervorragend mit Mikrowellen aufheizen lässt. Doch sind auch die Tröpfchendurchmesser derartiger Emulsionen mit 10^{-5} m deutlich kleiner als die Wellenlänge der Mikrowellen. So müsste auch das Aufheizverhalten von diesen Systemen nach der Theorie des effektiven Mediums beschrieben werden können.

Auch die Untersuchung einer dem Tröpfchendurchmesser nach vergleichbaren, vor der Messung geschüttelten Probe ergab in der dielektrischen Spektroskopie ein verbessertes

Absorptionsverhalten. Das entsprechende Spektrum ist in Diagramm 21 b.) dargestellt. Der Imaginärteil der dielektrischen Konstante ϵ'' hat ein deutliches Absorptionsmaximum bei einer Frequenz von ungefähr 10^8 Hz (siehe Diagramm 21 b.)). Das spricht für einen Relaxationsvorgang, der nicht von der dipolaren Relaxation reinen Wassers herrühren kann, da diese bei zwei Größenordnungen höheren Frequenzen stattfindet (siehe Diagramm 20). Die Ursache ist darin zu suchen, daß die wässrige Kochsalzlösung in kleine Tröpfchen zerteilt vorliegt. Da dieser Relaxationsmechanismus aber nicht bei Miniemulsionen mit Tröpfchengrößen um 100 nm auftritt (siehe Diagramm 21 a.)), muß es sich um einen größenabhängigen Effekt handeln.

Ein direkter Vergleich des im miniemulgierten Vergleichsexperiment gefundenen Wertes mit dem der geschüttelten Emulsion bei 10^8 Hz zeigt deutlich, daß mit der Tröpfchengröße sowohl die Kapazität ϵ' als auch – in noch viel stärkerem Maße – der dielektrische Verlust ϵ'' der Probe größer werden: Für die Miniemulsion wurde $\epsilon^* = 2.51 - 0.045i$ gemessen, was dem Verhalten eines effektiven Mediums entspricht. Für die geschüttelte Emulsion wurde eine komplexe Permittivität von $\epsilon^* = 6.5 - 1.4i$ gemessen. Eine Berechnung des mittleren Verhaltens nach der Theorie des effektiven Mediums macht hierbei offensichtlich keinen Sinn: Es tritt ein deutlich beobachtbarer Zusatzprozeß auf.

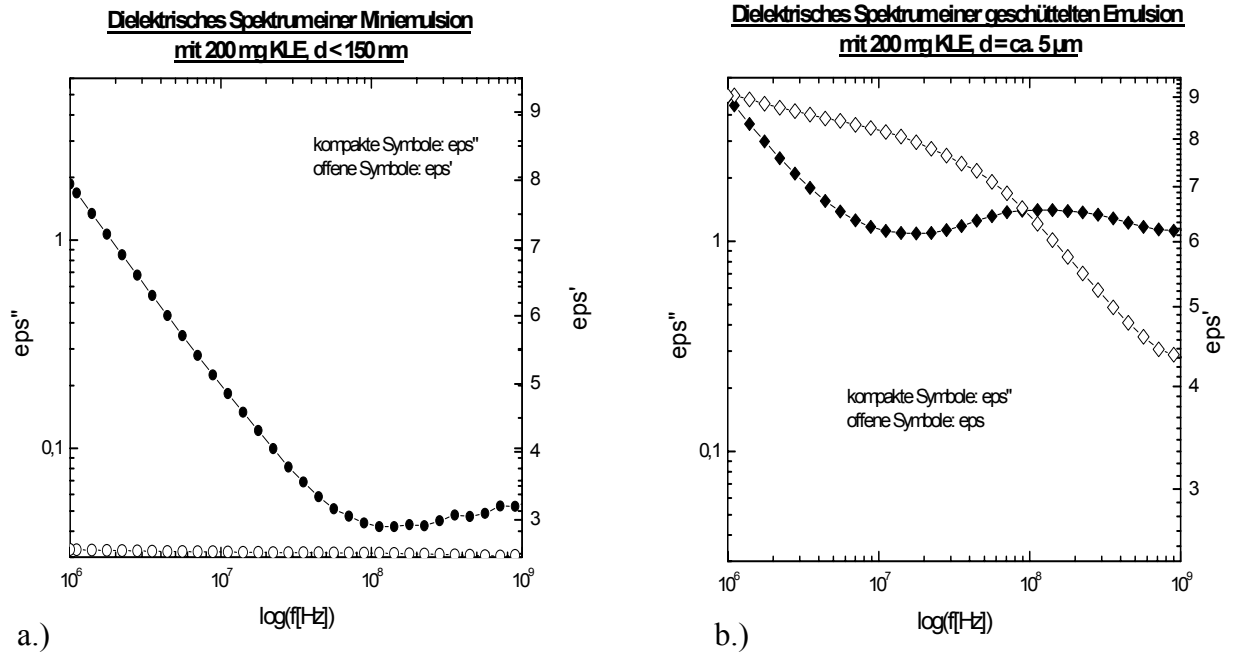


Diagramm 21: Dielektrische Spektren von zwei Emulsions-Systemen identischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Tröpfchengröße.

a.) Miniemulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser < 150 nm.

b.) Emulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser zwischen 1 und 10 μm , hergestellt durch kräftiges Schütteln unmittelbar vor der Messung.

Während die Miniemulsion sich wie ein effektives Medium nach der Theorie von Maxwell verhält, weist die Emulsion einen bisher nicht bekannten Absorptionsmechanismus auf.

Um die fehlende Größenkontrolle einer durch Schütteln hergestellten Emulsion zu minimieren, wurden Miniemulsionen mit unterschiedlichen Tröpfchengrößen hergestellt, indem die vor der Ultraschallprozedur zugegebene Tensidmenge variiert wurde. Erfahrungsgemäß sinkt durch die Zugabe von viel Tensid der durchschnittliche Tröpfchendurchmesser; in gewissen Grenzen können durch die Zugabe von weniger Tensid größere Tröpfchen hergestellt werden. Die Variation der Tensidkonzentration stellt zwar eine Veränderung der Zusammensetzung des Systems dar, dürfte aber bis zu Konzentrationen von 5 %wt. keinen unmittelbaren Einfluß auf das dielektrische Spektrum haben, da in Vorversuchen eine Übereinstimmung des Spektrums reinen Isopars mit dem einer 1 %igen KLE-Lösung in Isopar gefunden wurde.

Um die Miniemulsionen unmittelbar nach ihrer Herstellung mit einem in Leipzig vorhandenen dielektrischen Spektrometer untersuchen zu können, wurden sie dort erzeugt. Adererseits war eine Untersuchung der Tröpfchendurchmesser mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) dort nicht möglich, daher konnte diese erst nach 48 Stunden in Golm ausgeführt werden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Name	Tensidmenge	Int. Mittel	Vol. Mittel	Z. Mittel	Standardabw.
KLE 100	100 mg	256 nm	257 nm	251 nm	8 %
KLE 200	200 mg	125 nm	93 nm	64 nm	34 %
KLE 1000	1000 mg	148,5 nm	112,5 nm	72 nm	34,3 %

Tabelle 8: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung von für die dielektrische Spektroskopie hergestellten Miniemulsionen mit unterschiedlichen Teilchengrößen durch Variation der eingesetzten Tensidmenge. Hierbei stehen die Tensidmengen für die Menge an zugegebenem KLE und beziehen sich auf 20 g Isopar, in denen 2 g wässriger 1 M NaCl-Lösung miniemulgiert wurden. Angegeben sind das Intensitäts-, Volumen- und Zahlenmittel sowie die Standardabweichung der Tröpfchengrößenverteilung.

KLE 100 hat eine enge Größenverteilung bei gut 250 nm. Die anderen Miniemulsionen haben kleinere Tröpfchen ähnlicher Größe. Für KLE 1000 sind die Mittelwerte zweier Lichtstrummessungen angegeben.

Für alle drei Miniemulsionen wurden dielektrische Spektren zu unterschiedlichen Zeiten nach Beschickung des Probenkondensators aufgenommen, um eventuelle, über die Zeit schwankende Artefakte ausschließen zu können. Es wurden wiederholte Messungen mit Proben derselben Miniemulsion gemacht. Neben dem Spektrometer, das einen Frequenzbereich von 1 MHz bis 1,8 GHz bietet, stand ein zweites Spektrometer zur Verfügung, das einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 10^7 Hz bietet. Alle drei Proben wurden in beiden Spektrometern vermessen. Auf die mit dem niederfrequenten Spektrometer erhaltenen Ergebnisse wird weiter unten eingegangen.

Die mit dem hochfrequenten dielektrischen Spektrometer erhaltenen Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß das Verhalten eines effektiven Mediums für die Proben KLE 1000 und KLE 200, deren Teilchendurchmesser kleiner als 150 nm sind. Im Falle von Probe KLE 100 liegen dagegen sehr einheitliche Tröpfchengrößen von ungefähr 250 nm vor. Diese Probe zeigt, wie erhofft, einen Absorptionspeak bei ungefähr 200 MHz (siehe Diagramm 22 a.)), der auf den gleichen Relaxationsprozess zurückzuführen sein dürfte, wie der bei der geschüttelten Emulsion beobachtet (siehe Diagramm 21 b.))³⁴. Dieser Absorptionspeak ist ausgesprochen stark und nach Maßstäben der dielektrischen Spektroskopie sehr schmal. Sowohl die durch ϵ' beschriebene Kapazität als auch der durch ϵ'' beschriebene dielektrische Verlust (die Absorptionsintensität) sind über den gesamten untersuchten Frequenzbereich deutlich größer als in den beiden kleineren Miniemulsionen. Da die Werte zeitlich konstant sind, kann ausgeschlossen werden, daß es sich um einen Artefakt handelt. Vergleicht man die komplexe Permittivität der Miniemulsion KLE 100 von $\epsilon^* = 28 - 11 i$ mit dem Wert der geschüttelten Emulsion (siehe Diagramm 21 b.)) von $\epsilon^* = 6,5 - 1,4 i$ bei 10^8 Hz, so ergibt sich nochmals eine deutliche Steigerung der Kapazität und des dielektrischen Verlustes. Die komplexe, dielektrische Konstante der Miniemulsion KLE 100 weicht von den nach der Theorie des effektiven Mediums erwarteten Werten um nunmehr über eine Größenordnung bezüglich des Realteils und um weit über zwei Größenordnungen bezüglich des Imaginärteils ab. Aus einer anderen Betrachtung wird deutlich, daß die Theorie des effektiven Mediums für die Beschreibung dieses Systems nicht anwendbar ist: Entgegen der Erwartung liegen die Werte der Miniemulsion KLE 100 nicht zwischen denen der kontinuierlichen Phase und der reinen Kochsalzlösung, sondern sie sind erheblich größer als die wässrige Phase allein, die bei 10^8 Hz eine Permittivität von nur

³⁴ *Anmerkung:* Die Reproduzierbarkeit des Absorptionsvorganges ist hervorragend. Er ist nicht von einem speziellen KLE-Tensid abhängig, da unterschiedliche KLE-Tenside für die Herstellung der geschüttelten Emulsion und für die Herstellung der Miniemulsion KLE 100 verwendet wurden.

$\varepsilon^* = 4,7 - 0,3 i$ hat (siehe Diagramm 19). Damit kann nun auch das Ausmaß dieses Effekts abgeschätzt werden: Er bewirkt bei 100 MHz ein fast um den Faktor 40 verbessertes Absorptionsvermögen der Emulsion im Vergleich zur reinen Kochsalzlösung – obwohl die Emulsion zu über 90 % aus mikrowelleninaktivem Isopar besteht.

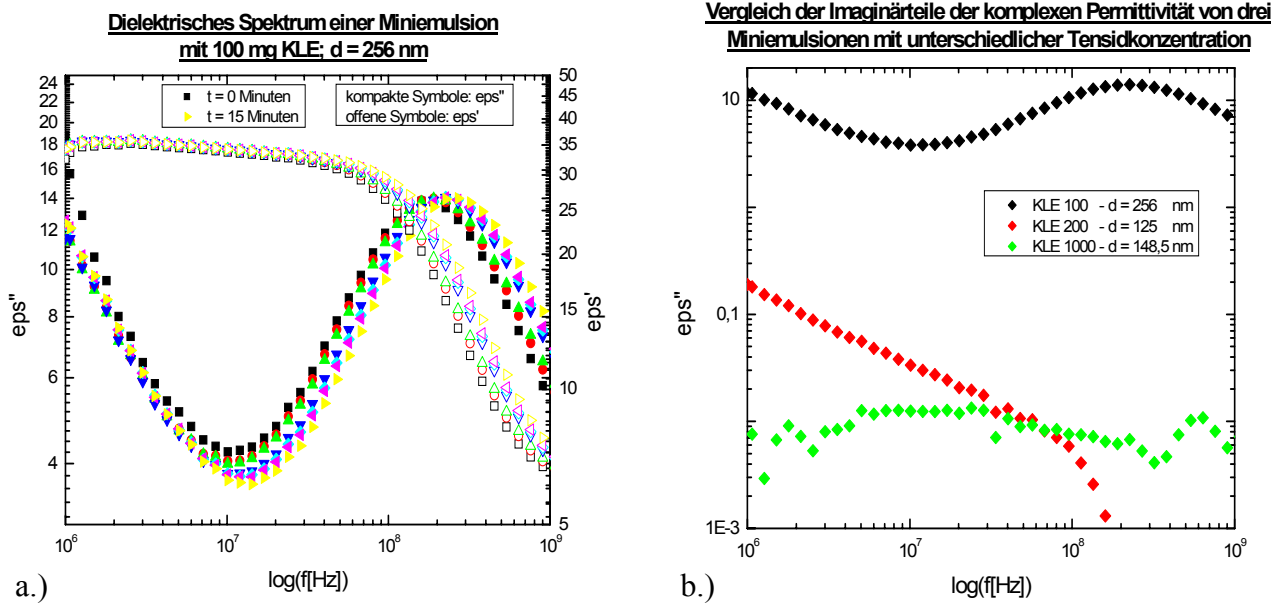


Diagramm 22: Dielektrische Spektren inverser Miniemulsionen bei Einsatz unterschiedlicher Mengen an KLE-Tensid vor der Miniemulgierung. Ansonsten sind die Zusammensetzungen identisch.

a.) Dielektrisches Spektrum einer Miniemulsion mit 256 nm Tröpfchendurchmesser zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Es tritt ein schmalbandiger Absorptionspeak auf, der wegen seiner zeitlichen Konstanz kein Artefakt sein kann.

b.) Vergleich der Imaginärteile dielektrischer Spektren von unterschiedlich großen Miniemulsionen: Nur im Falle der größten Partikel mit 256 nm Durchmesser weist der Imaginärteil der Permittivität einen Absorptionspeak im untersuchten Bereich auf. Diese Probe zeigt auch bei niedrigen Frequenzen die stärkste Mikrowellenabsorption.

Eine Literaturrecherche ergab, daß der beschriebene Effekt bereits von Skodvin und Sjöblom 1996 beobachtet wurde^[128]. Bei der dielektrischen Untersuchung von inversen Emulsionen unter dem Einfluß von unterschiedlich großen Scherkräften ist in ihrer Veröffentlichung in Abbildung 3A. ebenfalls stets bei 10^8 Hz ein deutliches Absorptionsmaximum in der ε'' -Kurve zu erkennen. Die Kochsalzkonzentration der von Skodvin verwendeten Lösung lag mit 4 %wt. etwas unter der hier verwendeten, der Volumenanteil der dispersen, wässrigen Phase lag mit rund 80 % deutlich über den Werten der in dieser Arbeit beschriebenen w/o-Emulsionen. Als Tensid verwendeten Skodvin et al. Nonylphenoxypolyethoxyethanol, das genau wie die hier verwendeten KLE-Tenside eine hydrophilen Polyethylenoxidblock enthält. Auch Skodvin et al. versuchten durch Verwendung mehrerer Modelle zur mathematischen Beschreibung diese Werte zu simulieren. Ihre Probleme dabei dürften auch auf der Verwendung eines Vortex (Schüttlers) zur Herstellung der Emulsionen basiert haben, da sie damit keine Kontrolle über die Tröpfchengröße hatten.

Offensichtlich liegt ein größenabhängiger Relaxationsprozeß vor, der von großem praktischen Nutzen sein kann: Durch die gute Mikrowellenabsorption von Miniemulsionen mit nur geringfügig vergrößerten Tröpfchendurchmessern kann die Aufheizzeit solcher Systeme in Mikrowellenöfen

drastisch gesenkt werden. Es ist somit denkbar, eine inverse Miniemulsionspolymerisation in der Mikrowelle trotz der Theorie des effektiven Mediums technisch sinnvoll ausführen zu können. Da sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der dielektrischen Konstanten der Miniemulsion KLE 100 bei 10^8 Hz größer sind als die einer reinen, wässrigen Kochsalzlösung in der Vergleichsmessung, wird das Aufheizverhalten der Miniemulsion bei dieser Frequenz sogar besser sein als das der Kochsalzlösung. Für die gezielte Nutzung dieses Effekts ist jedoch das Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus erforderlich. Aus diesem Grunde wurden systematisch wesentliche Parameter der Emulsionen verändert, um Aufschluß über die Voraussetzungen für den beobachteten Relaxationsmechanismus und die Einflüsse auf seine Frequenz zu erhalten. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden im nächsten Kapitel beschrieben. Im Anschluß wird ein Modell zu ihrer Erklärung vorgestellt.

4.2.2.4 Variation der Parameter

Der oben dargestellte dielektrische Relaxationsmechanismus ist offensichtlich größenabhängig. Er tritt nicht bei sehr kleinen Tröpfchendurchmessern auf und auch nicht bei sehr großen, die bereits die Eigenschaften eines makroskopisch entmischten Systems zeigen. Neben der Größe der Tröpfchen kommen für den Relaxationsmechanismus als bedeutsame Parameter auch die für die Herstellung der Emulsionen verwendeten Substanzen infrage, insbesondere die Natur und Konzentration des Elektrolyten. Gerade für die im Wasser gelösten Ionen werden Wechselwirkungen mit elektrischen Wechselfeldern erwartet. Weiterhin könnte der Einsatz eines anderen Tensids die Beschaffenheit der Grenzfläche verändern.

Für die genaue Untersuchung der Größenabhängigkeit, aber auch der anderen Parameter, sind Emulsionen mit gut definierten Tröpfchendurchmessern im Bereich zwischen wenigen hundert Nanometern und einigen Mikrometern erforderlich. Sie können mit Hilfe des im nächsten Abschnitt dargestellten Membranverfahrens erzeugt werden. Im Folgenden sind die Ergebnisse der systematischen Untersuchung von damit hergestellten Emulsionen dargestellt, deren Verhalten mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht wurde. Dazu wurde statt des oben beschriebenen Spektrometers, in dem die Probe als Dielektrikum in einen Plattenkondensator eingeführt wird, ein anderes Gerät verwendet, das eine Koaxialeinheit nutzt. Eine Schematische Darstellung seines Aufbaus ist in Abbildung 24 gegeben. Eine solche Meßeinheit eignet sich besonders gut für die Untersuchung von Emulsionen und kann auch ohne großen Aufwand Spektren bei höheren Frequenzen aufnehmen.

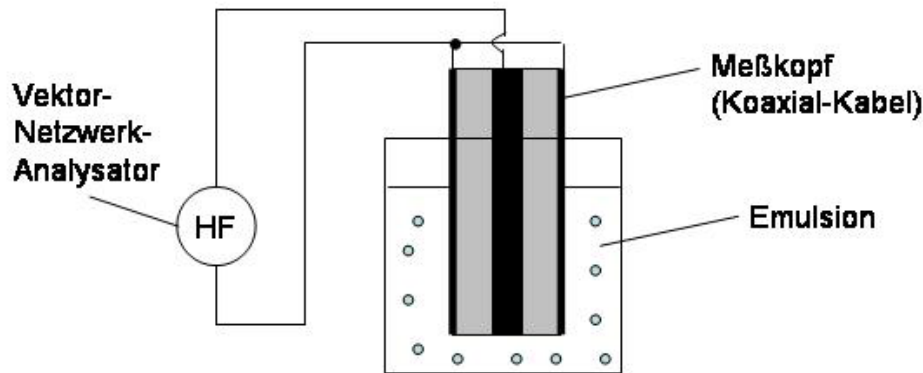


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines Dielektrischen Spektrometers, das eine Koaxial-Meßeinheit nutzt. Der Vektor-Netzwerk-Analysator generiert ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld und analysiert das Antwortsignal der Probe. Der dargestellte Aufbau eignet sich besonders für die Untersuchung von Emulsionen und ermöglicht einfache Messungen auch bei hohen Frequenzen.

4.2.2.4.1 Verwendung eines anderen Tensids

Zur Herstellung der im Folgenden untersuchten inversen Emulsionen wurde an Stelle des oben eingesetzten KLE-Tensids das Tensid Lubrizol U verwendet. Dadurch kann ein Einfluß des Tensids auf die Frequenz der Absorptionsbande ermittelt werden. Lubrizol U enthält hydrophobe Polyisobutylene-Ketten und hydrophile Amingruppen^[129]. Sollte das Tensid einen Einfluß auf den Relaxationsmechanismus haben, so wird dieser insbesondere durch den hydrophilen Block erwartet, da Tensidlösungen in der organischen, kontinuierlichen Phase mikrowelleninaktiv waren. Mit Lubrizol U wurde ein Tensid gewählt, das keine polymere Kopfgruppe besitzt – im Gegensatz zu KLE, welches Polyethylenoxid-Ketten (PEO) als hydrophilen Block enthält.

Aus den im Folgenden (siehe Diagramm 23 und Diagramm 24) dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß auch bei Verwendung von Lubrizol U in inversen Emulsionen ein starker dielektrischer Relaxationsmechanismus auftritt. Der untersuchte Effekt tritt also nicht ausschließlich bei Verwendung von PEO-haltigen Tensiden auf. Das Maximum in der Kurve des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ist im Vergleich zu den mit KLE ausgeführten Versuchen zu deutlich höheren Frequenzen verschoben – die Relaxationszeiten von Lubrizol-stabilisierten Emulsionen sind also erheblich kürzer.

4.2.2.4.2 Herstellung unterschiedlich großer, inverser Miniemulsionen

Um den Einfluß der Größe auf die Relaxationszeit und somit die Absorptionsfrequenz zu untersuchen, wurden durch die Verwendung unterschiedlicher Membranen Emulsionen mit Tröpfchendurchmessern von knapp 2 μm und knapp 4 μm hergestellt (Porendurchmesser der Membran: 600 nm bzw. 1 μm – siehe Diagramm 23). In Diagramm 23 erkennt man, daß sich das Maximum der ϵ'' -Kurve mit größeren Tröpfchendurchmessern zu kleineren Frequenzen hin verschiebt. Während es für knapp 2 μm große Tröpfchen bei ungefähr 1,7 GHz liegt, liegt es für knapp 4 μm große Tröpfchen bei ungefähr 0,9 GHz. Eine Größenabhängigkeit der Relaxationszeit legen auch Berechnungen nahe, mit denen gegenüber der mathematisch errechneten Peakbreite ideal einheitlicher Tröpfchen eine Verbreiterung des gemessenen Peaks gezeigt werden konnte.

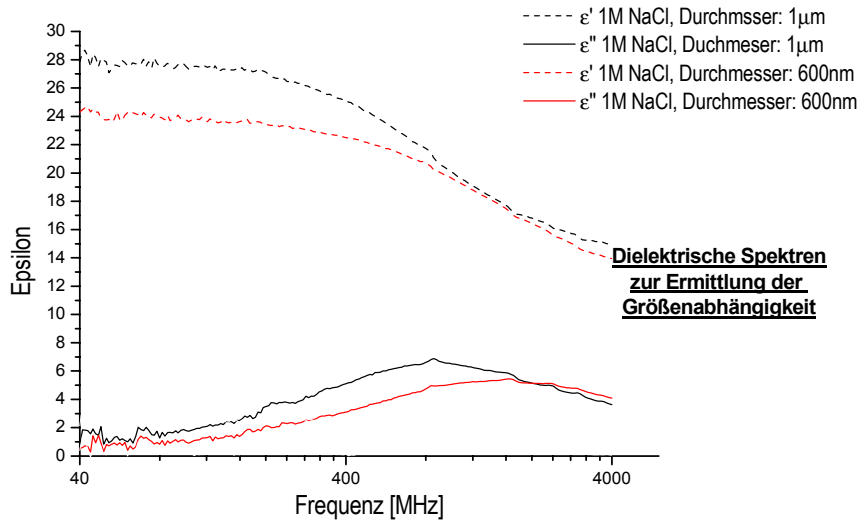


Diagramm 23: Dielektrische Spektren von zwei Emulsionen mit unterschiedlichem Tröpfchendurchmesser. Die Frequenz des Maximums der ϵ'' -Kurve nimmt mit steigendem Durchmesser ab.

Der Extremfall des Einflusses der Tröpfchengröße trat im Falle der Miniemulsion mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser von unter 150 nm auf (siehe Abbildung 24 a.)): Unterhalb einer bestimmten Größe war der beobachtete Relaxationsmechanismus nicht mehr vorhanden, die Emulsion verhielt sich gemäß den Voraussagen der Theorie des effektiven Mediums.

Die Peakbreite von Prozessen, die mit der dielektrischen Spektroskopie gemessen werden, ist üblicherweise sehr groß³⁵. Der beschriebene Relaxationsmechanismus zeigt im Bereich größerer Tröpfchendurchmesser eine vergleichsweise schwache Größenabhängigkeit, so daß relativ schmale Peaks gefunden werden – die in Diagramm 23 dargestellten Relaxationspeaks sind bezüglich der nach Debye errechneten idealen Peakbreite nur um ungefähr 5 % verbreitert. Daher kann ein relativ schmaler Peak sogar bei der geschüttelten Emulsion beobachtet werden, für die eine besonders breite Tröpfchengrößenverteilung erwartet wird.

4.2.2.4.3 Unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen

Elektrische Felder können gerade mit elektrischen Ladungsträgern wechselwirken, die in Form von in den Wassertröpfchen gelösten Elektrolyten enthalten sind. Daher wurde der Einfluß der Elektrolytkonzentration genauer untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche Konzentrationen einer Kochsalzlösung (0,25 M; 1 M; 4 M) als Tröpfchen gleichen Durchmessers (knapp 4 μm) dispergiert. Die Ergebnisse sind in Diagramm 24 dargestellt.

Man erkennt, daß die Frequenz des Maximums der ϵ'' -Kurve für kleine 0,25 M Kochsalzlösung mit ungefähr 2,2 GHz am höchsten liegt, für 1 M Kochsalzlösung mit 0,9 GHz deutlich niedriger und für 4 M Kochsalzlösung wiederum etwas größer bei 1,6 GHz. Es scheint eine Konzentrationsabhängigkeit der Frequenz des ϵ'' -Maximums zu geben. Dieser Trend ist nicht einheitlich und muß deshalb auf zwei gegenläufige Wirkungen bei der Veränderung der Elektrolytkonzentration zurückzuführen sein.

³⁵ *Anmerkung:* Die Peakbreite erstreckt sich normalerweise über einen Frequenzbereich von mehr als einer Größenordnung. Deshalb – und um eine symmetrische Peakform zu erhalten – werden dielektrische Spektren über logarithmisch skalierten Frequenzachsen aufgetragen.

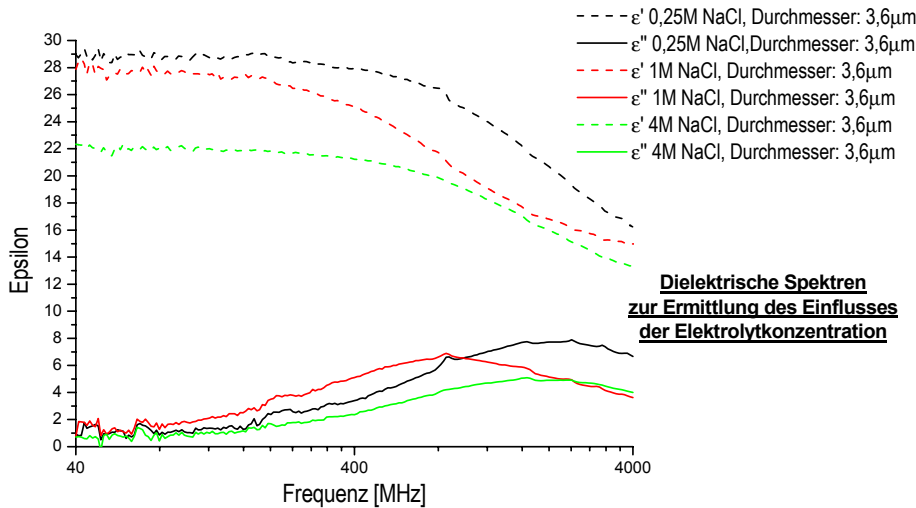


Diagramm 24: Dielektrische Spektren von drei inversen Emulsionen mit gleichem Tröpfchendurchmesser, aber unterschiedlichen Kochsalzkonzentrationen. Die Frequenz des Maximums der ϵ'' -Kurve nimmt von 0,25 M zu 1 M Kochsalzlösung ab, dann jedoch bei weiterer Steigerung der Konzentration wieder zu. Die Intensität der Absorption nimmt mit steigender Konzentration ab.

4.2.2.4 Unterschiedliche Elektrolyten (Äquivalentleitfähigkeiten)

Sollte eine Bewegung der im Wasser der Tröpfchen gelösten Elektrolyten durch das elektrische Wechselfeld ursächlich für den neu beobachteten Relaxationsmechanismus sein, so bietet die Wahl unterschiedlicher Elektrolyten eine einfache Möglichkeit, die Ladungsträgerbeweglichkeit einzustellen. Dadurch wird ein erheblicher Einfluß auf die Frequenz des Maximums der ϵ'' -Kurve erwartet.

Als Elektrolyten wurden Kochsalz (NaCl), Magnesiumsulfat (MgSO_4) und Salzsäure (HCl) eingesetzt. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die wirksame Äquivalentleitfähigkeit Λ_0 aus der Summe der Teiläquivalentleitfähigkeiten der Kationen λ^+_0 und der Anionen λ^-_0 zusammensetzt. Der Einsatz von Salzsäure dürfte durch die hervorragende Beweglichkeit von Protonen im Wasser eine Relaxation hoher Frequenz ermöglichen: Protonen können effektiv durch das „Umklappen“ von Wasserstoffbrückenbindungen transportiert werden. Die Untersuchung von Magnesiumsulfat ist interessant, weil sie Aufschluß über den Einfluß der Ladungszahl der verwendeten Ionen geben kann. Dabei ist die auf eine Ladung normierte Äquivalentleitfähigkeit seiner divalenten Ionen mit der von Kochsalz vergleichbar (siehe Tabelle 9).

Kation	λ^+_0 [$\text{S}\cdot\text{cm}^2/(\text{mol}\cdot z)$]	Anion	λ^-_0 [$\text{S}\cdot\text{cm}^2/(\text{mol}\cdot z)$]
H^+	349,8	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	SO_4^{2-}	80,0
Mg^{2+}	53,1		

Tabelle 9: Teiläquivalentleitfähigkeiten λ^+_0 und λ^-_0 der für die Untersuchung des Einflusses der Elektrolytnatur auf die Absorptionsfrequenz des untersuchten Effekts eingesetzten Ionen^[130].

Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen sind in Diagramm 25 dargestellt. Es ist, wie erwartet, eine deutliche Abhängigkeit des Maximums der ϵ'' -Kurve zu erkennen. Erstaunlich ist, daß gerade bei Verwendung von Salzsäure die Frequenz mit ca. 0,7 GHz überaus niedrig ist, während die

Magnesiumsulfatlösung mit ca. 1,6 GHz und die Kochsalzlösung mit 2,2 GHz deutlich höher liegen. Auch die Intensitäten der Relaxationsprozesse sind deutlich unterschiedlich. Die Salzsäure-Probe hat eine überaus starke Intensität, während die der MgSO_4 -Lösung (mit divalenten Ionen) vergleichsweise schwach ist.

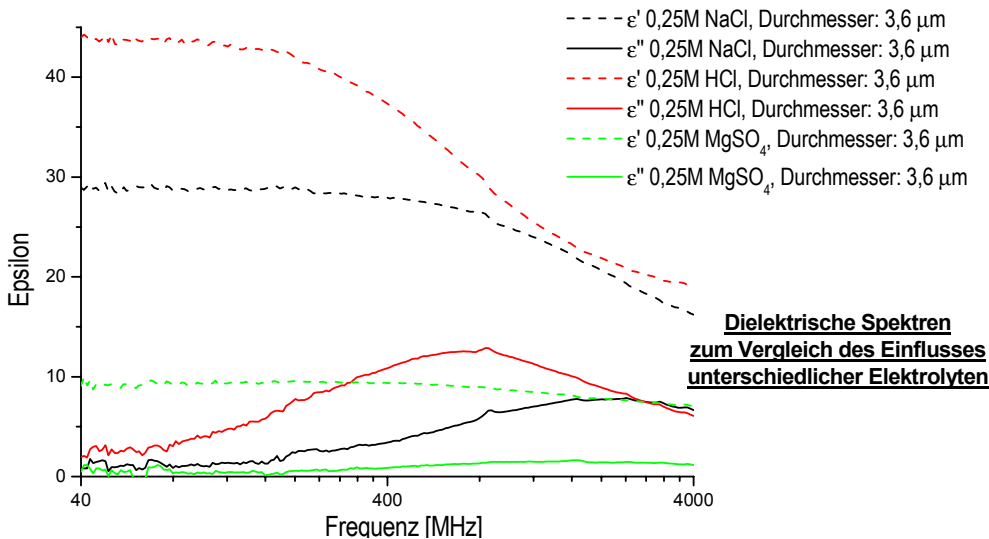


Diagramm 25: Dielektrische Spektren von drei Emulsionen mit gleichen Tröpfchendurchmessern, aber unterschiedlichen Elektrolytlösungen in gleicher Konzentration . Die Frequenz des Maximums der ϵ'' -Kurve und die Intensität hängen von der Natur der eingesetzten Ionen ab.

4.2.2.4.5 Blindversuch ohne Elektrolyt

Um herauszufinden, ob die beobachtete Mikrowellen-Absorption wirklich durch die Verschiebung von Ionen hervorgerufen wird, bedarf eines Nachweises mit einem Blindversuch ohne die Zugabe eines Elektrolyten. So können auch die dielektrischen Einflüsse des Wassers, des Tensids und der kontinuierlichen Phase bei gleichartiger Strukturierung des Systems abgeschätzt werden. In Diagramm 26 sind zum Vergleich die dielektrischen Spektren zweier Emulsionen gleichen Tröpfchendurchmessers dargestellt, von denen die eine deionisiertes Wasser enthielt, die andere 1 M NaCl-Lösung. Der Relaxationsmechanismus ist erheblich stärker im Falle der emulgierten Elektrolytlösung als im Falle der Emulsion reinen Wassers. Dennoch scheint eine leichte Relaxation auch in diesem Fall aufzutreten. Sie könnte auf das Kontaktpotential zurückgeführt werden.

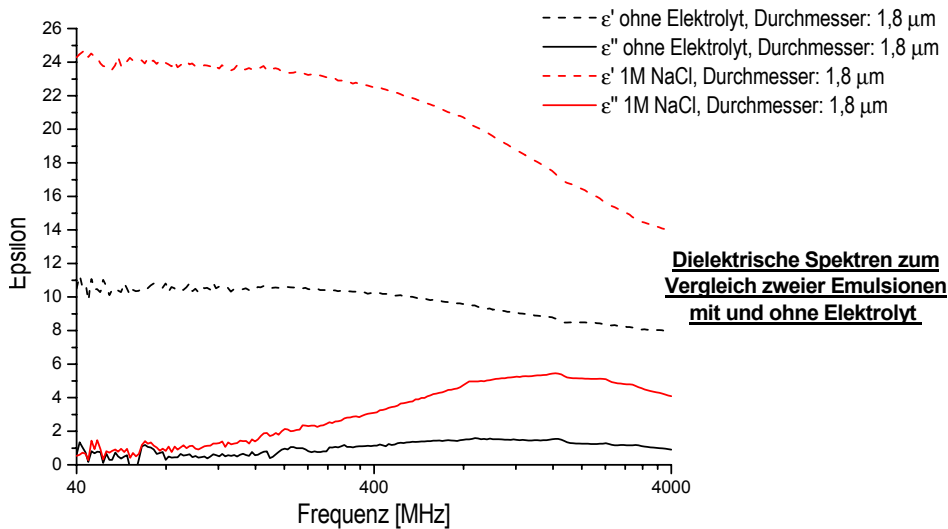


Diagramm 26: Dielektrische Spektren von Emulsionen gleichen Tröpfchendurchmessers mit und ohne den Zusatz eines Elektrolyten. Die Absorptionsintensität des untersuchten Relaxationsmechanismus ist bei Abwesenheit von Ionen in der Wasserphase nur sehr gering.

4.2.2.4.6 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Skodvin et al. haben 1996 dielektrische Messungen an Emulsionen mit großem Anteil der dispersen Phase durchgeführt. Dabei war die disperse Phase eine Kochsalzlösung von 4 %wt. NaCl in Wasser (0,7 M), und es wurde ein PEO-haltiges Tensid verwendet. Es wurden für den Relaxationsprozess Absorptionsfrequenzen zwischen 10^8 Hz und 10^9 Hz gemessen, die den in dieser Arbeit für KLE-stabilisierte Emulsionen ermittelten Werten sehr gut entsprechen.

4.2.3 Theoretische Beschreibung der Beobachtungen

4.2.3.1 Die dipolare Relaxation des Wassers

Damit ein Material mit einem hochfrequenten elektrischen Wechselfeld wechselwirken kann, muß es elektrische Ladungsträger oder Dipole enthalten. In den beschriebenen Emulsionen sind Wassertröpfchen enthalten, so daß in ihnen die normale, dipolare Relaxation der Wassermoleküle bei ungefähr 18 GHz erwartet wird. Wollte man den beobachteten Relaxationsmechanismus durch eine Verschiebung dieser Frequenz um ein bzw. zwei Größenordnungen erklären, so wäre das nur durch eine Veränderung der Wasserstruktur möglich. Eine solche ist jedoch innerhalb der Tröpfchen angesichts der relativ großen Tröpfchenradien nicht zu erwarten. Sie kommt auch deshalb zur Erklärung der Beobachtungen nicht infrage, weil eine veränderte Wasserstruktur gerade für kleine Tröpfchen von unter 150 nm zu erwarten wäre und nicht für relativ große von bis zu mehreren Mikrometern Durchmesser. Die in dieser Arbeit beschriebenen Phänomene sind nur in Frequenzbereichen bis zu maximal 4 GHz und damit weit unterhalb der normalen dipolaren Relaxation des Wassers aufgetreten.

4.2.3.2 Die Ionenleitung

In inversen Emulsionen kommen neben den Dipolen des Wassers auch die Ionen der darin gelösten Salze für eine Wechselwirkung mit elektrischen Feldern infrage. Wie auch in Elektrolytlösungen,

die nicht durch Emulgierung strukturiert sind, zeigen die Ionen in den Wassertröpfchen der Emulsionen ein Verhalten, das mit der dielektrischen Spektroskopie bei kleinen Frequenzen nachgewiesen werden kann: Dazu wurden Spektren der Proben KLE 100, KLE 200 und KLE 1000 in einem Spektrometer aufgenommen, das im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10^7 Hz messen kann. Der Aufbau der Messzelle stimmt mit dem in Abbildung 23 dargestellten überein, allerdings können wegen der niedrigeren Frequenzen größere Kondensatorplatten verwendet werden als für die oben beschriebenen Messungen. Die Spektren zeigen in allen Fällen bei kleinen Frequenzen einen linearen Abfall des Realteils ϵ' der Permittivität, bei Frequenzen oberhalb von ungefähr 10^4 Hz stagnieren sie bei kleinen Werten von ϵ' ($< 10^{-2}$). Bezüglich des Imaginärteils der Permittivität ϵ'' zeigen sie einen monotonen Abfall über den gesamten Frequenzbereich. Interessant ist, daß die Steigung von ϵ'' im niedrigen Frequenzbereich exakt -1 ist, was auf einen dielektrischen Verlust durch Ionenleitung hindeutet. Bei wiederholter Messung deuten größere Werte des Realteils der Permittivität auf eine verstärkte Ionenleitung hin.

Das erscheint merkwürdig, da man in inversen Miniemulsionen eine vollständige Abwesenheit von ionischen Wechselwirkungen zwischen den Tröpfchen annimmt. Man kann die beobachtete Ionenleitung daher nur dadurch erklären, daß elektrisch geladene Tröpfchen in der Emulsion enthalten sind, die an den entgegengesetzt geladenen Kondensatorplatten entladen werden. Für die bei niedrigen Frequenzen gemessene Ionenleitung reichen bereits sehr kleine Ströme aus. Elektrisch geladene Tröpfchen können entweder durch statistische Schwankungen aufgrund der Herstellung der Emulsion oder durch später ablaufende Prozesse erzeugt werden. So kann das elektrische Wechselfeld der Messanordnung selbst Ladungen zwischen den einzelnen Tröpfchen verschieben und dadurch eine Aufladung bewirken. Es ist somit verständlich, daß die Ionenleitung einer zum wiederholten Mal gemessenen Probe größer sein wird als bei der ersten Messung.

4.2.3.3 Das Auftreten von Lichtblitzen in starken Mikrowellenfeldern

Eine andere, ungewöhnliche Beobachtung wird in Mikrowellenöfen bei großen Mikrowellenleistungen gemacht: Es treten innerhalb von inversen Miniemulsionen Lichtblitze auf. Diese können nur auf schlagartige, elektrische Entladungen in der Emulsion zurückzuführen sein. Voraussetzung für derartige Entladungen ist eine große Ladungstrennung zwischen einzelnen Tröpfchen im System.

Im Mikrowellenofen werden durch starke elektrische Wechselfelder und Wärme große Kräfte auf die Tröpfchen der Emulsion einwirken. Insbesondere wird eine Wechselwirkung der Felder mit den in den Tröpfchen gelösten Ionen erfolgen. Dadurch werden sich die Kationen innerhalb jedes Tröpfchens in Richtung der Kathode des Plattenkondensators und die Anionen in Richtung der Anode bewegen (siehe nächstes Kapitel 4.2.3.4, Abbildung 25). Es kommt zur Ausbildung elektrisch geladener Schichten an den Tröpfchengrenzflächen. Solche Grenzflächenpolarisationen werden als Maxwell-Wagner-Effekt bezeichnet^[131].

Dadurch werden die Tröpfchen nicht nur deformiert, sondern es werden sogar polymere Tensidmoleküle aus ihnen herausgerissen. An diesen Tensidmolekülen können Ionen haften. Bedingt durch spezifische Wechselwirkungen werden das entweder mehr Kationen oder mehr Anionen sein. Treten solche elektrisch geladenen Tensidmoleküle in andere Tröpfchen ein, so bedeutet das einen Ladungstransfer zwischen ursprünglich elektrisch neutralen Tröpfchen, es

werden elektrisch geladene Tröpfchen erzeugt. Da diese in einer elektrisch nicht leitfähigen Flüssigkeit dispergiert sind, kann sich das System elektrisch aufladen, bis es zu einer schlagartigen Entladung kommt, mit der die beobachteten Lichtblitze einhergehen.

4.2.3.4 Der Maxwell-Wagner-Effekt

In Abbildung 25 ist schematisch eine induzierte Ladungstrennung innerhalb der Tröpfchen im elektrischen Feld zwischen zwei Kondensatorplatten dargestellt, wie sie nach dem einfachsten Modell eines Maxwell-Wagner-Effekts für ein elektrisches Wechselfeld und insbesondere für den Grenzfall eines statischen elektrischen Feldes erwartet wird.

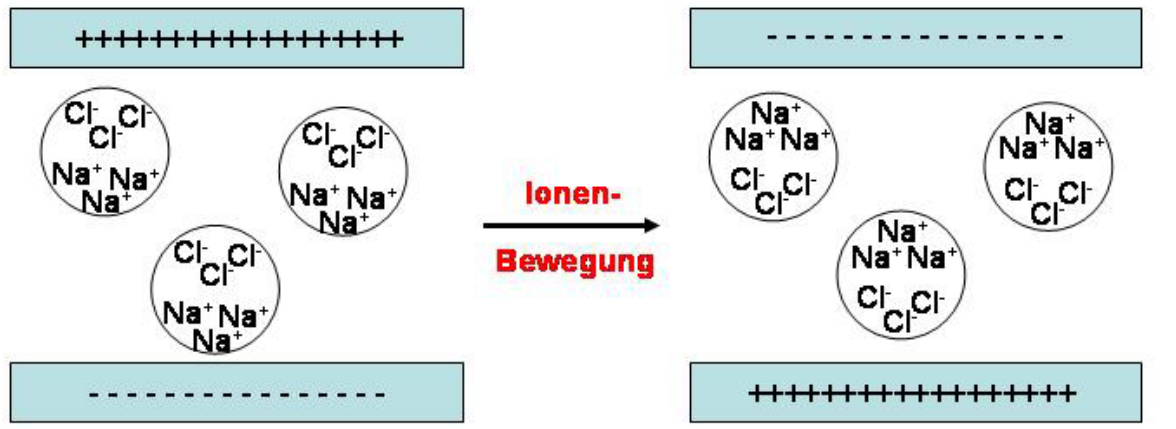


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Grenzflächenpolarisation von wässrigen Emulsionströpfchen, in denen ein Elektrolyt (Kochsalz) gelöst ist. Die Polarisation kann auf einen Maxwell-Wagner-Effekt zurückgeführt werden. Durch die Bewegung der Ionen in Richtung der Tröpfchenseite, die der entgegengesetzt geladenen Elektrode zugewandt ist, kommt es zu dem beobachteten dielektrischen Verlust, der eine für die Ionenbewegung charakteristische Relaxationszeit besitzt.

Die oben dargestellte Ladungstrennung innerhalb der Tröpfchen ist nur durch das Vorliegen der Kochsalzlösung als Emulsion möglich, da eine Polarisierung lediglich an den Grenzflächen auftritt. In reiner Kochsalzlösung hat eine Verschiebung der Ladungsträger allenfalls eine elektrische Leitung, jedoch keine Polarisierung zur Folge. Daher können darin keine spezifischen Relaxationsprozesse beobachtet werden, wie sie in Emulsionen gefunden werden.

Mit der Grenzflächenpolarisierung können die großen Realteile der Permittivität ϵ' (Kapazitäten) erklärt werden, die in den oben beschriebenen Messungen unterschiedlicher Emulsionen gefunden wurden.

4.2.3.5 Entwicklung eines Modells zur Erklärung der Größenabhängigkeit

4.2.3.5.1 Die Entstehung eines Plasmas in inversen Emulsionen

Die eingangs beschriebene dipolare Relaxation des Wassers dürfte das Verhalten der Emulsionen bei sehr großen Frequenzen bestimmen. Das einfache Modell zum Ursprung des Maxwell-Wagner-Effekts kann die Beobachtungen bei sehr kleinen Frequenzen erklären. Es ist auch geeignet, das Auftreten eines Relaxationsprozesses in Emulsionen zu erklären, der in den Bulk-Materialien (reines Öl bzw. reine Kochsalzlösung) nicht gefunden wird. Es sagt jedoch für Systeme mit großen Grenzflächen, wie sie gerade in Miniemulsionen mit kleinen Tröpfchengrößen vorliegen, eine Verstärkung des Relaxationsvorgangs voraus. Dies widerspricht dem experimentellen Befund, daß

gerade in Miniemulsionen mit kleinen Tröpfchengrößen die beobachtete Relaxation nicht auftritt. Die hier beschriebene Beobachtung einer Größenabhängigkeit des Relaxationsvorgangs kann somit als Grundlage für ein neues Modell zur Beschreibung der Vorgänge in inversen Emulsionen verwendet werden.

Als mögliche Ursache für den untersuchten Relaxationsmechanismus im Bereich von 10^8 bis 10^9 Hz kommen neben der dipolaren Relaxation des Wassers und einer Ionenverschiebung auch andere permanente Dipole infrage, die ebenfalls mit elektrischen Feldern wechselwirken können und deren Ursprung in der die Emulsionen charakterisierenden Grenzfläche liegt.

Die Grenzflächen der untersuchten Emulsionen sind mit einer Tensidadsorptionsschicht bedeckt. Aus dieser ragen die hydrophilen Molekülteile des Tensids in die Wasserphase. Dies ist besonders anschaulich im Falle des KLE-Tensids, das als polare Kopfgruppen PEO-Ketten enthält. Alle mit einem Tensid bedeckten Grenzflächen haben – auch, wenn sie selbst ungeladen sind – eine größere Affinität zu der einen Ionensorte als zu der anderen, reichern also in ihrer Umgebung entweder die Kationen oder die Anionen einer Elektrolytlösung an. Wegen der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen untereinander wird sich in einigem Abstand dazu eine Gegenionenschicht ausbilden. Dadurch, daß ein Tensid an der Grenzfläche angeordnet ist, kommt es also an dieser zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (siehe Abbildung 26). Das Adsorptionsverhalten von Ionen an Polymeren wurde erst kürzlich eingehend von C. Sinn untersucht^[132]. Liegen positive und negative Ladungen getrennt voneinander vor, so spricht man von einem Plasma³⁶.

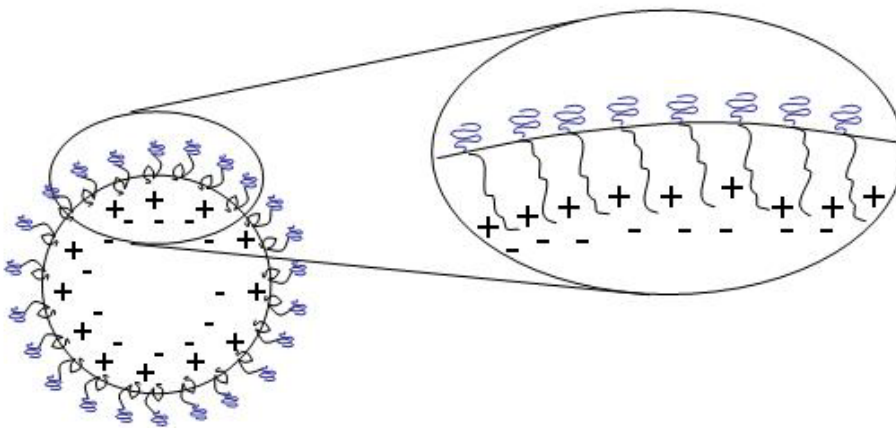


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche eines inversen Emulsionströpfchens.

4.2.3.5.2 Die Plasmaschwingung

Es ist denkbar, daß die beschriebene elektrische Doppelschicht mit einem elektrischen Feld in Wechselwirkung tritt. Im Folgenden wird die in Abbildung 26 beschriebene Situation einer positiven Ladungsschicht an der Grenzfläche und einer weiter innerhalb des Tröpfchens gelegenen, negativ geladenen Gegenionenschicht erläutert – die Ausführungen gelten aber auch für den

³⁶ *Anmerkung:* Ein Plasma kann aus einem positiv geladenen Atomrumpf in einem Halbleitermaterial bestehen („Elektronenloch“), von dem ein Elektron getrennt ist, aber auch – wie in diesem Fall – aus voneinander getrennten Kationen und Anionen.

umgekehrten Fall. Es ist sinnvoll, dabei drei idealisierte Bereiche eines Tröpfchens zu betrachten, die sich im elektrischen Feld unterschiedlich verhalten. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so vergrößert das Elektrische Feld auf der der Kathode zugewandten Tröpfchenseite die Ladungstrennung (siehe Abbildung 27, Bereich 3): Die Kationen werden weiter zur Grenzfläche hin gezogen, während auf die Anionen eine Kraft in Richtung des Tröpfcheninneren wirkt. Dadurch wird die Polarisierung an der Grenzfläche verstärkt. Auf der der Anode zugewandte Tröpfchenseite ist das Verhalten genau umgekehrt (siehe Abbildung 27, Bereich 1): Die Anode wird die Kationen in der Grenzschicht abstoßen und weiter ins Tröpfcheninnere drücken, während die Anionen in die Grenzfläche gezogen werden. Die Polarisierung wird vermindert.

Ein dritter Bereich (siehe Abbildung 27, Bereich 1) der Tröpfchengrenzfläche ist parallel zu den Feldlinien des elektrischen Feldes angeordnet. Das bedeutet, daß die elektrische Doppelschicht senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet ist und infolgedessen keine Veränderung der Polarisierung an der Grenzfläche bewirkt wird. Dieser Bereich ist gleichsam inaktiv im Elektrischen Feld. Selbstverständlich werden die Zwischenbereiche der kugelförmigen Emulsionströpfchen ein Verhalten zeigen, das zwischen diesen Extremfällen liegt.

Wird eine derartige Emulsion in ein sich änderndes elektrisches Feld gebracht, so werden die Ionen stets versuchen, die neue, thermodynamische Gleichgewichtsposition im veränderten elektrischen Feld einzunehmen – sie werden relaxieren. In einem elektrischen Wechselfeld geeigneter Frequenz werden sie in dauernder Bewegung bleiben, um eine den äußeren Bedingungen angepasste Position zu erreichen. Durch die Periodizität des Wechselfeldes kann es zu einer Schwingung der elektrischen Doppelschicht (des Plasmas) an der Tröpfchengrenzfläche kommen – zu einer „Plasmaschwingung“. Durch die damit einhergehende Ionenbewegung treten Reibungskräfte auf, die zur Dissipation der kinetischen Energie in Wärmeenergie führen. Diese kann im Mikrowellenofen als Erhitzung der Probe gemessen werden, sie kommt in der dielektrischen Spektroskopie durch größere Werte des dielektrischen Verlustes ϵ'' zum Ausdruck.

Eine solche Plasmaschwingung kann die beschriebene, relativ schmalbandige Absorption im dielektrischen Spektrum erklären. Dabei tritt eine Resonanz bei genau der Frequenz auf, bei der die Eigenfrequenz der Plasmaschwingung der des elektrischen Wechselfeldes entspricht. In diesem Fall führt eine Phasenverschiebung der induzierten elektrischen Feldstärke von exakt $\pi / 2$ zum anregenden elektrischen Wechselfeld zu einem Maximum im Imaginärteil der dielektrischen Konstante und somit zu einer starken Mikrowellenabsorption.

Eine Plasmaschwingung ist erheblich schneller als die Polarisierung des gesamten Tröpfchens durch Ionenleitung. Gleichzeitig wird für eine Plasmaschwingung eine größere Relaxationszeit erwartet als für die dipolare Relaxation von Wasser, bei der lediglich molekulare Dipole gedreht werden müssen, denn die Plasmaschwingung geht mit einer – wenn auch geringen – Verschiebung von Ionen einher. Es ist somit plausibel, daß eine solche Plasmaschwingung in einem Frequenzbereich beobachtet werden kann, der zwischen den Frequenzen der Ionenleitung und der dipolaren Relaxation liegt – im Bereich von Mikrowellen. Die hier beschriebene Plasmaschwingung ist hydrodynamisch stark überdämpft und wird daher nicht nach Abschalten eines elektrischen Wechselfeldes weiterschwingen. Vielmehr wird bereits nach sehr kurzer Zeit ihre kinetische Energie als Wärme dissipiert sein.

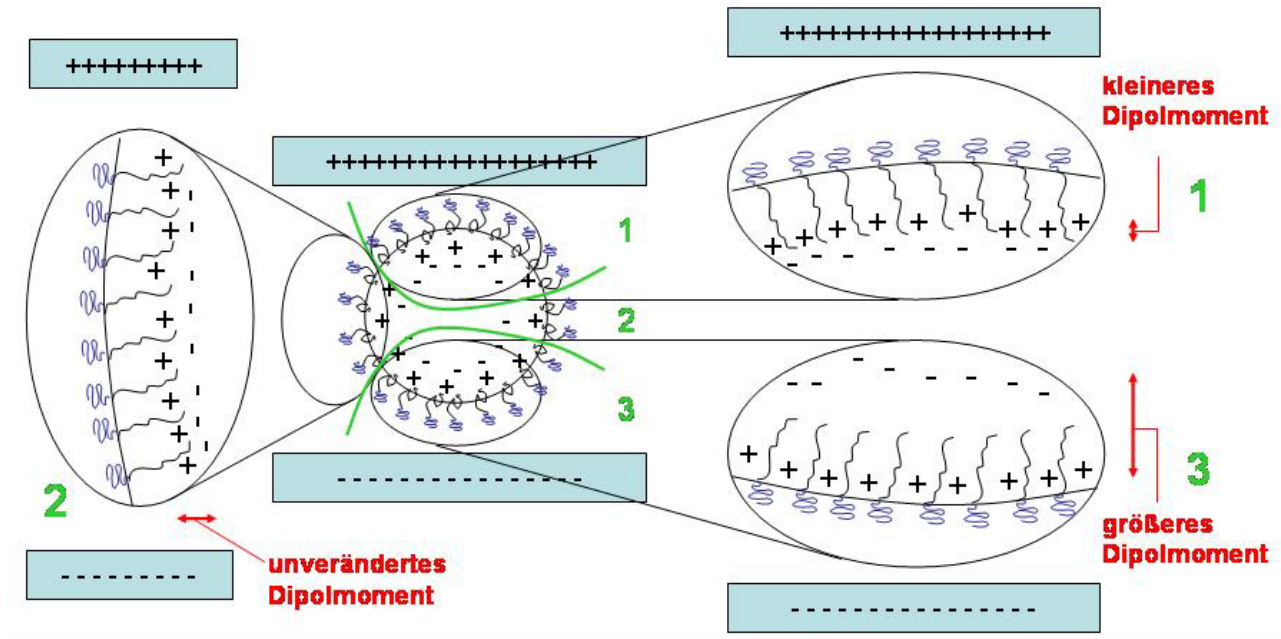


Abbildung 27: Schematische Darstellung der drei idealisierten Bereiche eines Emulsionströpfchens in einem äußeren elektrischen Feld: Ist die Grenzfläche positiv geladen und die Gegenionenschicht negativ, so wird das Dipolmoment an der der Kathode zugewandten Seite (Bereich 3) durch das äußere Feld verstärkt, an der der Anode zugewandten Seite (Bereich 1) abgeschwächt und an den Seiten, die parallel zu den Feldlinien des elektrischen Feldes ausgerichtet sind, nicht beeinflusst.

4.2.3.5.3 Die Dämpfung der Plasmaschwingung bei kleinen Tröpfchenradien

Ein wesentlicher experimenteller Befund ist, daß der untersuchte Relaxationsmechanismus nicht in Miniemulsionen mit Tröpfchendurchmessern von ungefähr 150 nm auftritt. Damit stimmt eine Vorhersage des oben beschriebenen Modells überein, daß es einen minimalen Tröpfchendurchmesser für das Auftreten einer Plasmaschwingung und die damit verbundene Absorption gibt:

Kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an den Grenzflächen, so bildet sich dort ein elektrisches Dipolmoment aus, das durch ein äußeres elektrisches Feld noch verstärkt werden kann. An zwei gegenüberliegenden Tröpfchenseiten ist das Dipolmoment entgegengesetzt ausgerichtet, da stets die gleiche Ladung an der Außenseite des Tröpfchens vorliegt und sich eine Gegenionenschicht entgegengesetzter elektrischer Ladung auf der Tröpfcheninnenseite ausbildet. In kleinen Tröpfchen liegen die Grenzflächen zweier sich gegenüberliegender Tröpfchenseiten verhältnismäßig nahe beisammen. Dadurch kann es zu einer gegenseitigen Behinderung der Dipolschwingungen an den beiden gegenüberliegenden Grenzflächen kommen, die unterhalb einer kritischen Tröpfchengröße sogar zu ihrer Auslöschung führen kann.

Einer Übersichtsrechnung zufolge erscheint eine solche Behinderung in Anbetracht des Raumbedarfs einer solchen Schwingung plausibel: Nimmt man typische Werte des Diffusionskoeffizienten als Maß für die Ionenbeweglichkeit an, so kann eine Ionenverschiebung bei einer Anregungsfrequenz von 500 MHz zu 10^{-7} m berechnet werden. Dieser Wert entspricht dem Durchmesser kleiner Tröpfchen von 100 nm Durchmesser. Übersteigt die charakteristische Länge der Schwingung die Tröpfchengröße, so kann sie sich nicht mehr ausbilden – ein Maxwell-Wagner-Effekt wird nicht mehr beobachtbar sein. Und auch bei etwas größeren Durchmessern ist durch die

entgegengesetzt ausgerichteten Dipole der gegenüberliegenden Tröpfchengrenzfläche eine Behinderung der Schwingung zu erwarten.

Aus geometrischen Erwägungen ist somit verständlich, daß sich eine Plasmaschwingung in größeren Tröpfchen ausbilden kann und somit eine Maxwell-Wagner-Relaxation im dielektrischen Spektrum beobachtet werden kann, während diese für Tröpfchen unterhalb einer kritischen Größe nicht möglich ist. Letztere wird durch die charakteristische Länge der Schwingung bestimmt.

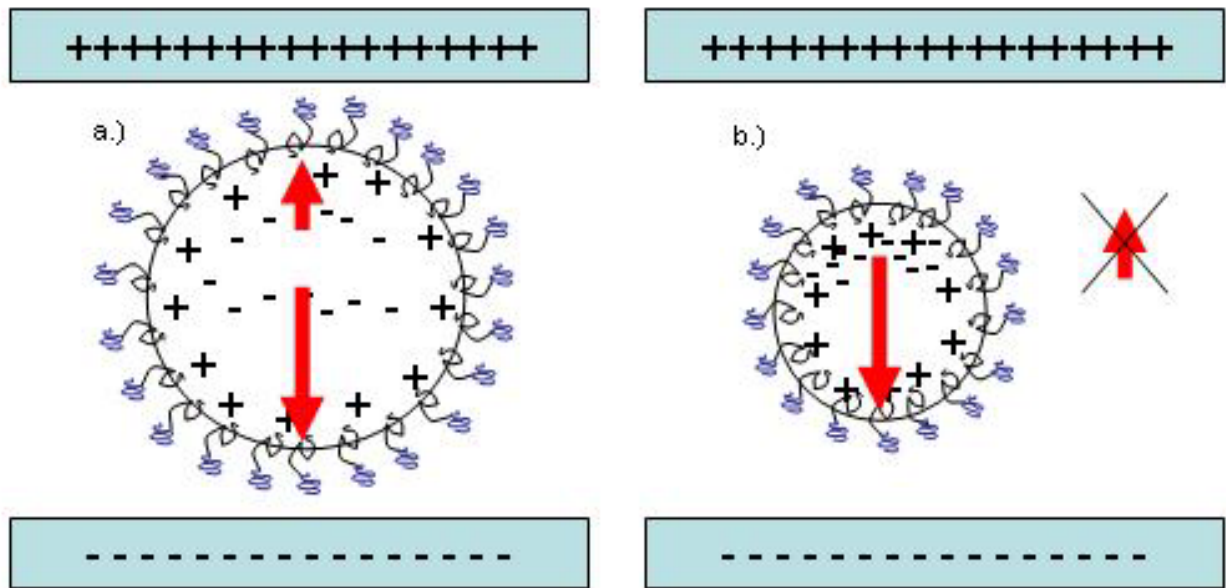


Abbildung 28: a.) Der Durchmesser ausreichend großer Tröpfchen ist größer als die charakteristische Länge der Dipolschwingung. Dadurch können die Dipole auf gegenüberliegenden Tröpfchenseiten ungehindert schwingen. Man beobachtet einen Maxwell-Wagner-Effekt.

b.) Eine Dipolschwingung kann sich nicht ausbilden, wenn ihre charakteristische Länge genauso groß oder größer ist als die Größe der Tröpfchen. Daher kann unterhalb einer kritischen Tröpfchengröße ein Maxwell-Wagner-Effekt nicht beobachtet werden.

4.2.3.6 Interpretation der Ergebnisse

Das Modell der resonanten Plasmaschwingung sagt nicht nur in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen eine Mindest-Tröpfchengröße voraus. Es eignet sich auch sehr gut für die Beschreibung der anderen Ergebnisse, die bei der Untersuchung des beschriebenen Relaxationsmechanismus gemacht wurden.

4.2.3.6.1 Tensidabhängigkeit

Die Frequenz des Absorptionsmaximums hängt vom eingesetzten Tensid ab. Dies ist verständlich, da das Tensid die Grenzfläche der Tröpfchen auch auf ihrer Innenseite verändert. Das Tensid ist ausschlaggebend für die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (des Plasmas) – und somit auch für die Stärke der Plasmaschwingung und die „Kopplung ihrer Oszillatoren“. Die gefundene Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Natur des Tensids stützt somit das Modell.

4.2.3.6.2 Größenabhängigkeit

Die Frequenz des Absorptionsmaximums hängt von der Tröpfchengröße ab. Da – wie beschrieben – die Plasmaschwingung durch zu geringe Tröpfchendurchmesser behindert werden kann, wird dieser Befund erwartet. Für kleinere Tröpfchen wird die Resonanz durch die eingeschränkte Beweglichkeit des Plasmas zu höheren Frequenzen verschoben. Zudem ist sie in ihrer Amplitude (Intensität) eingeschränkt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen hat die Veränderung der Tröpfchengröße weniger Einfluß auf die Resonanzfrequenz als die Veränderung des Tensids.

4.2.3.6.3 Konzentrationsabhängigkeit

Die Frequenz ist abhängig von der Konzentration des eingesetzten Elektrolyten. Die Konzentration hat erheblichen Einfluß auf die Verteilung der Ionen und auf die Ausbildung eines Plasmas an der Grenzfläche. Die dabei auftretenden Effekte werden hier vereinfacht erklärt: Mit steigender Elektrolytkonzentration wird eine größere Abschirmung der geladenen Grenzflächen und dadurch eine Ladungstrennung nur über eine kürzere Distanz erwartet³⁷. Diese sollte in einer kürzeren Relaxationszeit (höheren Resonanzfrequenz) resultieren, wie sie für 4 M NaCl-Lösung nachgewiesen wurde. Auf der anderen Seite wird eine geringere Elektrolytkonzentration zu einer verbesserten Ionenbeweglichkeit führen, da die Ionen sich nicht gegenseitig behindern. Das dürfte nicht nur zu einer größeren Intensität der Schwingung, sondern auch zu einer kleineren Resonanzfrequenz der Plasmaschwingung führen, wie es für die 0,25 M NaCl-Lösung gefunden wird. Infolge dieser gegenläufigen Effekte wird für die mittlere Kochsalzkonzentration (1 M NaCl-Lösung) die kleinste Resonanzfrequenz gefunden.

Für sehr kleine Ionenkonzentrationen wird wegen der kleinen Ladungsträgerdichte eine stark gedämpfte und verbreiterte Absorption erwartet, wie sie auch für Partikel unterhalb einer bestimmten Größe beobachtet wird.

4.2.3.6.4 Elektrolytabhängigkeit

Die Frequenz ist abhängig von der Natur des eingesetzten Elektrolyten. Da das Plasma, welches zum Schwingen angeregt wird, aus den an der Grenzfläche getrennten Ionenschichten besteht, sind viele Möglichkeiten denkbar, wie die Verwendung eines anderen Salzes die dielektrische Absorption beeinflussen kann. Im ungünstigsten Fall bildet sich gar kein Plasma aus, weil an den Grenzflächen keine der Ionensorten bevorzugt angereichert wird.

Die Ionen können aber auch so stark mit den hydrophilen Kopfgruppen der Tensidschicht an der Grenzfläche wechselwirken, daß ihre Beweglichkeit deutlich eingeschränkt wird. Das kann dazu führen, daß eine Relaxation gar nicht oder nur in einem nicht untersuchten Bereich sehr kleiner Frequenzen auftritt. Es ist wahrscheinlich, daß das bei der Emulsion einer Magnesiumsulfatlösung der Fall ist. Hier wurde eine Plasmaschwingung sehr kleiner Intensität gefunden, die vergleichbar mit der der salzfreien Blindprobe war. Für die zweiwertigen Magnesium- und Sulfationen werden

³⁷ *Anmerkung:* Analog brechen elektrostatisch stabilisierte Dispersionen bei Zugabe von zu großen Elektrolytkonzentrationen zur kontinuierlichen Wasserphase zusammen, weil die Debye-Länge dadurch deutlich vermindert wird.

wesentlich stärkere Wechselwirkungen mit den Tensidmolekülen der Grenzfläche erwartet als für die einwertigen Ionen einer Kochsalzlösung. Im Gegensatz dazu ergab die Salzsäure-Emulsion eine sehr starke Resonanz der Plasmaschwingung mit sogar noch größerem dielektrischem Verlust als die Emulsion einer Kochsalzlösung gleicher Konzentration. Das spricht für die Ausbildung eines gut für die Schwingung geeigneten Plasmas.

Auch, wenn die Ionen nicht fest gebunden sind, ist durch ihre Beweglichkeit im Wasser ein deutlicher Einfluß auf die Frequenz der Plasmaschwingung zu erwarten. Sie hängt von der Ionengröße und damit wesentlich von der Hydrathülle der solvatisierten Ionen ab. Entgegen den Erwartungen wurde für die Salzsäure-Emulsion aber eine relativ niederfrequente Schwingung gefunden, was darauf hindeutet, daß nicht Protonen, sondern eine größere Spezies, wie z. B. Oxoniumionen (H_3O^+), in der Plasmaschwingung bewegt werden.

4.2.3.6.5 *Blindversuch*

Der untersuchte Relaxationsmechanismus tritt kaum in Emulsionen reinen Wassers auf. Der Modellvorstellung zufolge sind die Ionen dissoziierter Salze die Ursache für die Ausbildung eines Plasmas. Da sie aber in Emulsionen reinen Wassers nicht enthalten sind, ist auch nicht mit einer Plasmaschwingung – und daher auch nicht mit einer damit verbundenen Absorption – zu rechnen. Die experimentellen Befunde bestätigen dieses Bild.

4.2.4 **Ausblick: Mikrowellenplasmonen in Metalloxid-Suspensionen**

Resonante Schwingungen von Ladungsträgern treten auch in grundsätzlich unterschiedlichen kolloidalen Systemen in einem ganz anderen Frequenzbereich aufgrund einer völlig andersartigen Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung auf: So haben Gold-Sole ein intensives Absorptionsvermögen für Strahlung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, was beispielsweise zur roten Farbe in Kirchenfenstern führt³⁸. Wie im Falle der Plasmaschwingung von emulgierten Salzlösungen wird auch für derartige Suspensionen eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Ladungsträgerbeweglichkeit erwartet. Sie kann durch Einsetzen der spezifischen Leitfähigkeit des dispergierten Materials in das Drude-Modell und durch die Berechnung der Resonanzfrequenz nach der Mie-Theorie vorausgesagt werden. Auf der Grundlage dieser Überlegung ist es wahrscheinlich, daß in schlechten, elektrischen Leitern plasmonische Zustände zu beobachten sind, die ebenso wie wässrige Emulsionen resonant Mikrowellenstrahlung absorbieren können.

Besonders schlechte Ladungsträgerbeweglichkeiten sind in Halbleitermaterialien vorhanden. Beispielhaft für ein solches System könnten Suspension kristalliner Indiumoxid-Nanopartikel verwendet werden. Ihre Leitfähigkeit kann leicht durch Dotierung u. a. mit Zinnoxid über einen Bereich von vielen Größenordnungen variiert werden kann. Da derartige Metalloxide als sog. ITOs (engl.: Indium Tin Oxide) vielfältige Anwendungen in der Halbleitertechnologie (Solarzellen, etc.) finden, sind die Dotierungs-Leitfähigkeitsbeziehungen bereits gut untersucht. Der mit solchen Systemen erreichbare minimale Leitfähigkeitswert wird für reines Indiumoxid erhalten und liegt bei

³⁸ *Anmerkung:* Man spricht von einer Plasmonenabsorption. Dabei sind Plasmonen die Quasi-Teilchen, die die Schwingung eines Plasmas charakterisieren.

den verwendeten Nanopartikel bei $\rho_c \sim 3 * 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ (ρ_c kritische Leitfähigkeit)^[133]. Ein solches Material könnte ersten Abschätzungen zufolge eine Plasmonenfrequenz im Bereich der Mikrowellenstrahlung haben. Über die Größe und die exakte Zusammensetzung der suspendierten Partikel könnte die genaue Plasmonenabsorptionsfrequenz eingestellt werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß plasmonische Zustände in solchen Partikeln keine Grenzflächen-Effekte sind wie sie im oben beschriebenen Modell zur Erklärung des dielektrischen Verhaltens von inversen Emulsionen beschrieben wurden. Es handelt sich in diesem Fall vielmehr um Volumenplasmonen, denen eine völlig andere Theorie zugrunde liegt. Einzig übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Effekt wäre eine resonante Strahlungsabsorption im Mikrowellenbereich, wenn diese nachgewiesen werden kann. Grundlage dafür stellen ebenfalls kolloidale Systeme dar. Könnte in Halbleitersuspensionen ebenfalls eine verstärkte Mikrowellenabsorption erreicht werden, so würden vergleichbare technische Anwendungen wie für die beschriebenen Emulsionen möglich.

4.2.5 Zusammenfassung, Anwendungspotential des untersuchten Relaxationsprozesses

Die Wechselwirkungen der Mikrowellenstrahlung mit inversen Miniemulsionen und Emulsionen wurden untersucht. Durch Messungen mit der dielektrischen Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß das Verhalten inverser Miniemulsionen mit Tröpfchendurchmessern weniger als 150 nm gut nach der Theorie des effektiven Mediums beschrieben werden kann, nicht aber bei Systemen mit Tröpfchendurchmessern von ungefähr 250 nm und mehr. Die dielektrische Spektroskopie zeigt eine relativ schmalbandige Absorption im Mikrowellenbereich, die von der Tröpfchengröße, der Natur des eingesetzten Tensids und der Natur und Konzentration des in den Wassertröpfchen dissoziierten Elektrolyten abhängt.

Dieser Absorption geht auf einen Relaxationsprozess zurück, der durch einen Maxwell-Wagner-Effekt hervorgerufen wird. Zur Erklärung der Beobachtungen wurde ein Modell erstellt, dem die Ausbildung einer ionischen Doppelschicht (Plasma) an der Grenzfläche zugrunde liegt. Durch ein elektrisches Wechselfeld im Mikrowellenbereich kann dieses Plasma zu resonanten Schwingungen angeregt werden, die zu einem größeren dielektrischen Verlust führen. Mit abnehmenden Tröpfchendurchmessern kann es zur gegenseitigen Behinderung der auf gegenüberliegenden Tröpfchenseiten schwingenden Dipole kommen. Dies kann zur Abschwächung der Schwingung führen. Im Grenzfall wird die völlige Auslöschung des Effektes beobachtet, wenn die charakteristische Länge der Schwingung den Tröpfchendurchmesser übersteigt. Dies war bei Miniemulsionen mit weniger als 150 nm Tröpfchendurchmesser der Fall. In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß die Absorption von Mikrowellenstrahlung weder bei sehr kleinen noch bei sehr großen Tröpfchendurchmessern stattfindet, wohl aber in einem Zwischenbereich. Daher ist davon auszugehen, daß es eine optimale Tröpfchengröße gibt, bei der sie am stärksten ausgeprägt ist. Diese ist für die technische Nutzung des Relaxationsprozesses überaus interessant.

In Analogie zur Plasmonenresonanz von Goldsolen wird für Halbleiter-Suspensionen eine Absorption im Mikrowellenbereich erwartet, die einen anderen Ursprung, jedoch eine ähnliche Wirkung wie die Plasmonenabsorption haben sollte. Sie wird Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

Der hier untersuchte Relaxationsprozeß erlaubt eine Vielzahl technisch interessanter Anwendungen. So ist dadurch die effiziente Erhitzung inverser Emulsionen durch Mikrowellenstrahlung möglich; das eingangs beschriebene Vorhaben, durch Polymerisation inverser Miniemulsionen Latizes herzustellen, kann somit in deutlich verkürzten Aufheizzeiten erfolgen. Die in den Abschnitten 4.4 und 4.6 der Arbeit beschriebene Projekte behandeln die technische Nutzung von Relaxationsprozessen im Mikrowellenbereich. So können zum ersten Mal selektiv und überaus wirkungsvoll Hochfrequenzstrahlung absorbierende Materialien erzeugt werden, die sich für den Personenschutz und die Tarnung vor Radarüberwachungsanlagen (z. B. bei Tarnkappenflugzeugen) eignen. Auch die Herstellung eines Materials wird beschrieben, das als ein durch Mikrowellenabsorption betriebener, künstlicher, expandierender Muskel wirken kann.

4.3 Die Entwicklung eines Membranemulgiervfahrens

4.3.1 Motivation

Klassische Miniemulsionen mit enger Partikelgrößenverteilung werden mit Hilfe von Ultraschall hergestellt. Dabei werden durch das Phänomen der Kavitation große Scherkräfte und somit die für die Zerkleinerung von Tröpfchen erforderliche Arbeit bereitgestellt. Mit diesem Verfahren können enge Größenverteilungen bis maximal 500 nm Teilchendurchmesser hergestellt werden. Bei einem anderen Emulgierungsverfahren nach Bibette^[19] werden Tröpfchen durch Scherkräfte zwischen zwei bewegten festen Flächen zerkleinert. Im Scherfeld werden größere Tröpfchen zunächst in die Länge gezogen und zerfallen dann zu monodispersen kleineren Tröpfchen durch die sog. Raleigh-Instabilität. Mit diesem Verfahren sind Tröpfchen von mindestens einigen μm Durchmesser herstellbar. Beide beschriebenen Verfahren sind jedoch nicht in der Lage, den Größenbereich um $1\mu\text{m}$ abzudecken, wie er für die systematische Untersuchung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Maxwell-Wagner-Effekts benötigt wird.

Ein bereits in der Nahrungsmittelindustrie verbreitetes Emulgiervfahren ist die Membranemulgierung, bei der eine zu dispergierende Flüssigkeit durch die Poren einer Membran in eine kontinuierliche Phase gedrückt wird. Bei richtiger Wahl der Prozessparameter können so Tröpfchen mit ungefähr dem dreifachen Porendurchmesser in enger Größenverteilung erzeugt werden. Mit kommerziell erhältlichen Membranen im Bereich von 200 bis 1000 nm Porenweite sind mit diesem Verfahren Tröpfchen des gewünschten Durchmessers herstellbar. In diesem Abschnitt wird der Aufbau einer Laboranlage zur kontinuierlichen Herstellung von direkten und inversen Emulsionen durch Membranemulgierung beschrieben, die im Wesentlichen auf den Komponenten einer handelsüblichen Ultrafiltrationszelle beruht.

4.3.2 Aufbau der Apparatur

4.3.2.1 Konstruktionskonzept

In Membranemulgiervfahren muß die poröse Membranoberfläche mit der kontinuierlichen Phase in direktem Kontakt sein. Durch die Membran hindurch wird die zu dispergierende Phase in die kontinuierliche Phase hineingedrückt, in der auch die eingesetzten Tenside gelöst sind. Aus den Poren heraus wachsen Tröpfchen der zu dispergierenden Phase, die sich schließlich ablösen und so die Emulsion bilden (siehe Abbildung 29).

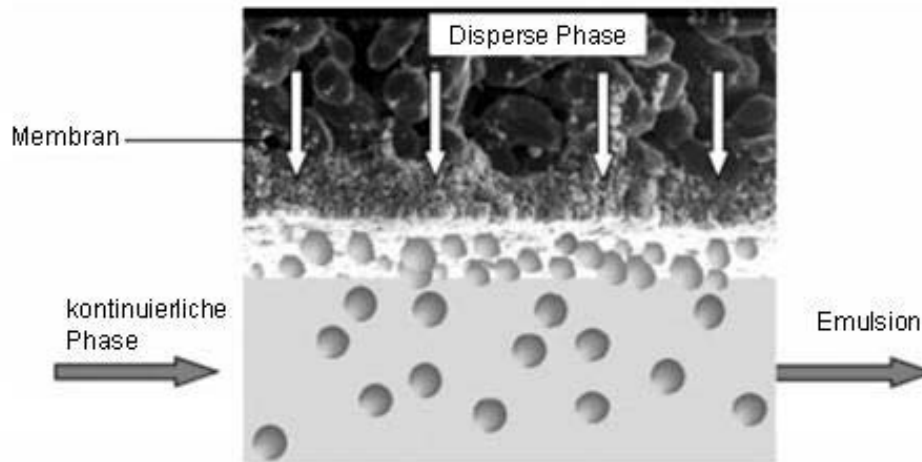


Abbildung 29: Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise eines Membranemulgiervorgangs. Die zu dispergierende Phase wird durch eine poröse Membran in eine kontinuierliche Phase gedrückt und dadurch in kleine Tröpfchen zerteilt.

Für die Konstruktion eines kontinuierlich betriebsfähigen Membranemulgiervorgangs muß für eine stete Zuführung insbesondere der kontinuierlichen Phase und eine stete Abführung der fertigen Emulsion gesorgt werden. Um Emulsionen enger Tröpfchengrößenverteilung zu erzeugen, müssen für jedes Volumenelement der kontinuierlichen Phase gleiche Bedingungen herrschen – insbesondere bezüglich der Strömungsgeschwindigkeit entlang der Membran. Denn mit größeren Scherkräften einer vorbeiströmenden kontinuierlichen Phase nimmt die Größe der dispergierten Tröpfchen ab, weil diese in einem früheren Wachstumsstadium von der Membran abgelöst werden. Ein weiterer Konstruktionsaspekt ist die mechanische Stabilität der porösen Membran, die für einen optimalen Durchsatz sowohl einen großen Porenanteil als auch eine gewisse Mindestfläche bieten sollte, aber bei Druckbelastung nicht bersten darf. Dadurch werden Stützstreben notwendig, auf denen handelsübliche Glassinter- oder Keramikmembranen von mehreren Zentimetern Durchmesser aufliegen können.

Diese drei konstruktiven Forderungen erfüllt ein wendel- bzw. schneckenförmiger Kanal unterhalb der Membran. Dabei bieten die Seitenwände der Kanäle die Stützfunktion für die Membran und ermöglichen gleichzeitig bei konstantem Kanalquerschnitt eine über die gesamte Membranfläche gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase (siehe Photographie der Anlage, Abbildung 30). Der Feed-Strom (die Zuführung) der kontinuierlichen Phase erfolgt über eine Bohrung im Zentrum der Wendel, die fertige Emulsion tritt an einer Öffnung am Ende der Wendel aus. Diese Förderrichtung bietet sich bei Verwendung einer pulsationsarmen peristaltischen (Schlauch-) Pumpe an, weil so die Druckseite zentral unter der Membran liegt und nicht am Membranrand, wodurch auf die Verwendung druckstabiler Dichtmittel verzichtet werden kann.

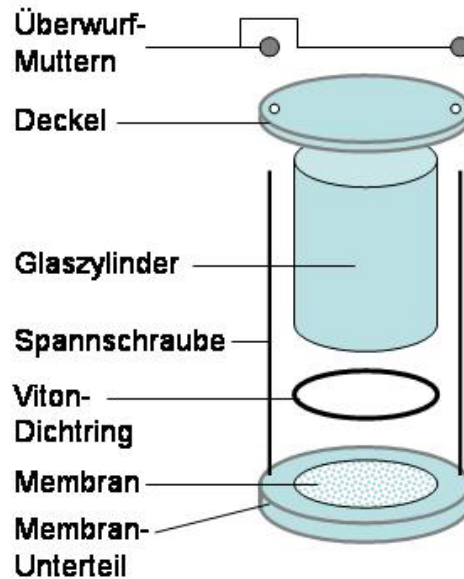


Abbildung 30: Photographie des wendelförmigen Kanals der in diesem Vorhaben entwickelten Membranemulgierungszelle. Die Kanalwandungen wirken als Stützstreben, auf denen die Membran aufliegt. Die kontinuierliche Phase wird durch die zentrale Bohrung zugeführt. Die schematische Darstellung (rechts) zeigt, wie die einzelnen Teile der Zelle zusammengesetzt werden. Der links dargestellte Kanal ist bereits mit der Membran bedeckt. Der Deckel liegt mit einem Viton-Dichtring auf dem Glaszylinder auf. Die Zu- und Abführstutzen im Unterteil und im Deckel sind nicht dargestellt.

Es bietet sich an, die zu dispergierende Phase mit Hilfe von Druckluft (bzw. Stickstoff) vertikal aus einem Reservoir durch die Membran in die darunter befindliche kontinuierliche Phase pressen. Vorteilhaft daran ist, daß der an der Membran angelegte Überdruck genau geregelt werden kann, der für die Produktqualität sensibelste Prozessparameter ist. Zudem ermöglichen theoretische Betrachtungen die direkte Berechnung des erforderlichen Überdrucks (s. u.). Auf diese Weise können auch Unregelmäßigkeiten in der Nachführung der zu dispergierenden Phase leicht ausgeglichen werden, ohne den stationären Betriebszustand zu stören.

Für das beschriebene Verfahren wurde auf die kommerziell erhältlichen Teile von Ultrafiltrationszellen zurückgegriffen, wodurch der Prototyp für ein kostengünstiges Laborgerät entwickelt werden konnte. Diese Teile sind aus chemisch sehr beständigen Materialien gefertigt; sie bestehen aus einem Zylinder aus Borosilikatglas, Bauteilen aus dem Fluoropolymer PVDF und Viton-Dichtringen. Lediglich das Unterteil der Zelle mußte neu gefertigt werden – es handelt sich hier im Wesentlichen um das Drehen eines wendelförmigen Kanals – und es mußten geeignete Membranen des passenden Poren-Durchmessers beschafft werden.

Bei Verwendung asymmetrischer Membranen, die eine feinporöse Beschichtung auf einem grobporösen Trägermaterial aufweisen, ist es wichtig, daß die beschichtete Seite nach unten weist. In diesem Fall kann es besonders bei feinporigen Beschichtungen dazu kommen, daß der Druckabfall durch die Beschichtung größer ist als der im Trägermaterial quer zur gewünschten Strömungsrichtung. Das führt zum Austritt der zu dispergierenden Phase neben dem Dichtring (siehe Abbildung 31). In diesem Fall wäre eine verbesserte Dichtungsstruktur erforderlich (s. u.), um sicherzustellen, daß die verbrauchte zu dispergierende Phase vollständig in die Emulsion übergeht. Nur dann kann über die Einstellung der relativen Volumenströme der beiden Phasen das Volumenverhältnis in der Emulsion eingestellt werden.

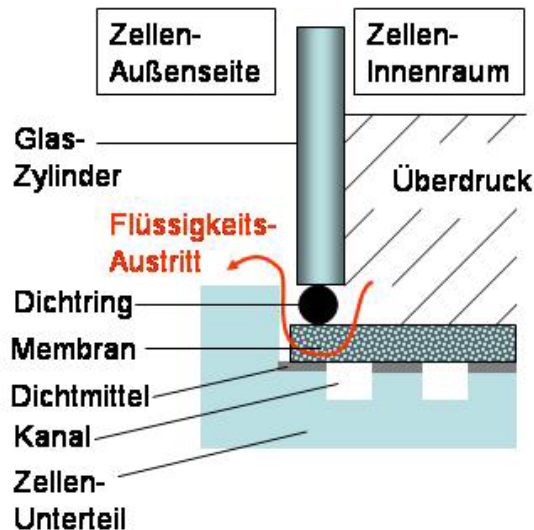


Abbildung 31: Bei großen Überdrücken und der Verwendung von engporigen asymmetrischen Membranen kann es zum Austritt der Flüssigkeit aus der Apparatur durch Umgehung des Dichtrings durch den grobporösen Stützkörper der Membran kommen. Dabei wird nicht die gesamte zu dispergierende Phase in die kontinuierliche Phase im Kanal gedrückt. Eine Verbesserung wird weiter unten beschrieben.

4.3.2.2 Materialwahl

4.3.2.2.1 Unterteil des Emulgierapparates

Als Material für den Unterteil der Zelle, in den die Wendel gedreht wird, kommen nur Materialien infrage, die sowohl gegen aliphatische und aromatische organische Flüssigkeiten als auch gegen Wasser unterschiedlicher pH-Werte chemisch inert sind und durch diese auch nicht quellen können. Da vornehmlich inverse Emulsionen mit dem Gerät hergestellt werden sollen, ist ein hydrophober Grenzflächencharakter des verwendeten Materials günstig, weil so nicht durch Benetzung der Materialoberfläche mit der zu dispergierenden bzw. dispergierten Wasserphase Koaleszenz auftreten kann. Wegen der guten Verarbeitungseigenschaften und Verfügbarkeit wurde PTFE als geeignetes Material für das Unterteil der Zelle gewählt.

4.3.2.2.2 Membran und Oberflächenfunktionalisierung^[134, 135]

Für Emulgieraufgaben geeignete Membranen müssen bezüglich den Porenweiten auf die Produktspezifikationen, bezüglich der Abmessungen auf den Emulgierapparat – und somit auf die Ultrafiltrationszelle – abgestimmt sein. Da derartige Membranen für die hier verwendete Berghof-Filtrationszelle nicht kommerziell verfügbar waren, wurden Sonderanfertigungen erforderlich mit den damit verbunden langen Lieferzeiten. Die Oberfläche der verwendeten Membranen muß glatt und eben sein, damit Kurzflüsse zwischen den einzelnen Windungen der Wendel sowie Undichtigkeiten am Membranrand, vor allem aber ein Membranbruch bei Druckbelastung vermieden werden.

Das wesentliche Kriterium für die Werkstoffauswahl stellt das Benetzungsverhalten der Membran dar: Die Membranoberfläche darf nicht von der zu dispergierenden Phase benetzt werden, andernfalls kann sich auf ihr ein Flüssigkeitsfilm ausbilden, der die anwachsenden Tropfen benachbarter Poren noch vor der Ablösung von der Membranoberfläche miteinander verbindet^[136].

Dann würde die Tröpfchengröße nicht mehr durch die Porenweite bestimmt und man erhält sehr große Emulsionstropfen mit breiter, polydispenser Größenverteilung. Gleichzeitig muß die Membran gut durch die kontinuierliche Phase benetzt werden, was üblicherweise durch eine geeignete Oberflächenfunktionalisierung erreicht werden kann.

Für die Herstellung direkter Emulsionen wurden symmetrische Glassintermembranen verwendet, die mit AOT vollständig hydrophilisiert werden können^[136]. Für die Herstellung inverser Emulsionen wurden asymmetrische Al_2O_3 - (Korund-) Membranen gewählt, die vom Hersteller für optimales Benetzungsverhalten durch aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das für die Versuche verwendete Isopar M, hydrophobisiert wurden. In diesen Membranen ist der Druckabfall erheblich kleiner als in kompakten Glassintermembranen.

4.3.2.2.3 Dichtmittel

Es ist wichtig, den Spalt zwischen der Membran und dem Unterteil des Emulgierapparates abzudichten, der sich bei fabrikationsbedingten Unebenheiten am Rande der Membran ergeben kann. Durch diesen Spalt könnten sonst große Tröpfchen der zu dispergierenden Phase in die Emulsion eindringen und diese kontaminieren, u. U. sogar destabilisieren. Dazu muß ein Dichtmittel verwendet werden, das insbesondere gegen die kontinuierliche Phase beständig ist (normale Heimwerker-Dichtmittel werden von organischen Lösungsmitteln gelöst). Es soll darüber hinaus dauerelastisch und nicht aushärtend sein, um jederzeit die Membranen für neue Emulgieraufgaben wechseln zu können. Die Viskosität des Dichtmittels muß so groß sein, daß es nicht durch Kapillarkräfte in die Membranporen gesaugt werden kann, was zu deren Verstopfung führen würde. Das Dichtgel Epple 28 erfüllt diese Eigenschaften. Es ist eine hochviskose, homogene Flüssigkeit, die nach Trocknung einen abziehbaren, dauerelastischen Dichtfilm bildet. Das dauerplastische, recht viskose Dichtmittel Epple 309 verfilmt nicht und wird von der kontinuierlichen Phase ausgespült; es eignet sich daher nicht für die Anwendung. Beide Dichtmittel sind silikonfrei und somit besonders für die Verwendung mit grenzflächenstabilisierten Systemen geeignet. Sie wurden großzügig von der Firma Epple zur Verfügung gestellt.

4.3.2.3 Die Festlegung der Kanalform

Die Form der Kanäle hat erheblichen Einfluß auf das Strömungsprofil der kontinuierlichen Phase entlang der Membranoberfläche. Werden im Querschnitt rechteckige Kanäle gedreht, so ist ein gleichmäßigeres Strömungsprofil zu erwarten als bei parallelogrammförmigem Kanalquerschnitt (siehe Abbildung 32). Für Letzteren wären daher breitere Tröpfchengrößenverteilungen zu erwarten, sie wären jedoch sinnvoll, wenn die zur Emulgierung nutzbare Membran-Auflagefläche maximiert werden sollte. Da im vorliegenden Projekt – wie in den meisten Laboranwendungen – weniger der Durchsatz als die Tröpfchengrößenverteilung wichtig ist, wurden rechteckige Kanäle gewählt.

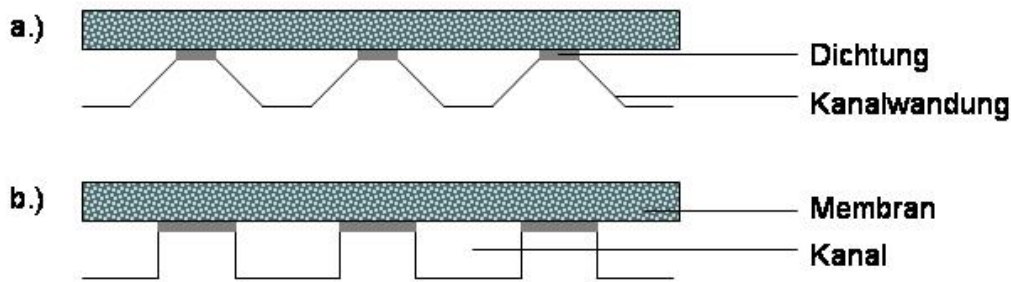


Abbildung 32: Darstellung unterschiedlicher Kanalformen. Für b.) wird ein homogeneres Strömungsprofil entlang der Membranoberfläche erwartet, da die Kanaltiefe über seine gesamte Breite konstant ist.

4.3.2.4 Berechnung der Dimensionen

Für die Auslegung des Prototyps eines Membranemulgierapparates sollen viele Prozessparameter in technisch sinnvollem Rahmen variiert werden können, um den am besten funktionierenden Parametersatz zu ermitteln. Dies betrifft insbesondere die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit und somit der Scherkräfte der kontinuierlichen Phase entlang der Membranoberfläche, da diese erheblichen Einfluß auf Tröpfchengröße und Tröpfchengrößenverteilung haben. Die Strömungsgeschwindigkeit wird letztlich durch Querschnitt und Länge des wendelförmigen Kanals sowie die Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgang bestimmt, die in diesem Abschnitt berechnet werden sollen.

Folgende apparativ vorgegebene Bedingungen müssen dabei berücksichtigt werden:

- Durchmesser der Membran: Er ist mit 76 mm durch die Abmessungen der Ultrafiltrationszelle vorgegeben.
- Membranpermeabilität: Für diese Messung wurde die Membran mit der kleinsten Porenweite bei einer vorsichtig abgeschätzten, größten anzuwendenden Druckdifferenz gewählt (Membranstabilität): Die Permeabilität wurde bei einer transmembranen Druckdifferenz von 420 kPa an einer Glassintermembran mit 200 nm Porenweite gemessen. Der Volumenstrom betrug unter diesen Bedingungen 1,32 ml / min.
- Viskosität der kontinuierlichen Phase: Für inverse Emulsionen soll Isopar M als kontinuierliche, organische Phase verwendet werden. Die Viskosität beträgt 1,96 mPa * s.
- Durch die sehr kleinen Kanalquerschnitte wird die Strömung der kontinuierlichen Phase bei jeder technisch möglichen Pumpgeschwindigkeit laminar sein. Der zu erwartende Druckabfall kann daher nach Hagen-Poiseuille (siehe Grundlagenteil) abgeschätzt werden.

Die kritischen Parameter bei der Auslegung des Kanals sind der Volumenstrom der kontinuierlichen Phase und der unmittelbar damit korrelierte Druckabfall zwischen Ein- und Austritt aus dem Kanal. Ein maximaler Druckabfall beim Durchlauf durch den Kanal sollte so festgelegt werden, daß näherungsweise die transmembrane Druckdifferenz an allen Stellen der Membran gleichgroß ist. Diese Forderung dürfte bei 10 % der transmembranen Druckdifferenz erfüllt sein. Für die Berechnung werden transmembrane Druckdifferenzen von 100 kPa (= 1 bar) für Membranen mit

großen Porenweiten von 1000 nm angenommen³⁹. Ein Druckabfall von 10 kPa beim Durchlauf des Kanals sollte demnach hinreichend klein sein. Für alle folgenden Betrachtungen wird von einem angestrebten Volumenverhältnis disperse Phase : kontinuierliche Phase = 1 : 10 ausgegangen, was dem üblichen Volumenverhältnis in klassischen inversen Miniemulsionen entspricht.

Ziel der im folgenden dargestellten Vorgehensweise ist es, mit den gegebenen Randbedingungen die Dimensionen des Kanals und seiner Wandungen so zu wählen, daß dadurch sowohl geeignete Volumenströme der kontinuierlichen Phase durch den Kanal als auch vertretbare Druckabfälle ermöglicht werden. Optimierungskriterium ist der Volumenstrom, für dessen Berechnung ein eigens geschriebenes Computerprogramm verwendet wurde. Darin wird der maximale Druckabfall beim Durchlauf des Kanals mit 10 kPa (s. o.) vorgegeben. Durch schrittweise Veränderung der Dimensionen des Kanals konnte folgender technisch sinnvoller Parametersatz ermittelt werden.

- (mit einem Druckabfall beim Durchlauf durch den Kanal (s.o.): 10 kPa)
- Kanaltiefe: 0,5 mm
- Kanalbreite: 4 mm
- Wandstärke: 1,5 mm
- Breite der Auflagefläche für die Membran am äußeren Rand: 4 mm

Unter Berücksichtigung dieser Werte ergeben sich für die geplante Apparatur die folgenden Parameter:

- die Wendelzahl und letztlich die Kanallänge: 6 Wendeln mit etwa 700 mm Kanallänge
- Querschnittsberechnung: 2 mm²
- Berechnung des Volumenstroms nach Hagen-Poiseuille:
 obere Grenze (aus einem Zylinderkanal gleichen Querschnitts): 69 ml / min
 untere Grenze (aus vielen Zylinderkanälen mit Durchmesser = Kanaltiefe): 27,1 ml / min.
- Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit entlang der Membranoberfläche (unter Berücksichtigung der errechneten Volumenströme):
 obere Grenze: 575 mm / s
 untere Grenze: 226 mm / s

Der bei Verwendung dieser Werte nach Hagen-Poiseuille berechnete Volumenstrom-Bereich entspricht mindestens dem zwanzigfachen des bei einer 200 nm-Membran gemessenen transmembranen Volumenstroms. Er müsste jedoch eigentlich nur beim neunfachen dieses Wertes liegen, um eine Emulsion mit einem Anteil der dispersen Phase von 10 % herzustellen. Durch diese Toleranz kann sichergestellt werden, daß auch bei überproportional größeren Membranpermeabilitäten großporiger Membranen der Druckabfall beim Durchlauf des Kanals kleiner als 10 % der transmembranen Druckdifferenz ist. Die zuletzt aufgeführten, sich daraus ergebenden Strömungsgeschwindigkeiten sind für die Abschätzung der Scherkräfte auf aus den Membranporen gedrückte Tröpfchen wichtig.

³⁹ *Anmerkung:* Dieser Wert erscheint sinnvoll, da im Vorversuch ein um den Faktor 4,2 größerer transmembraner Differenzdruck von 420 kPa bei einer Membran mit einem um den Faktor fünf kleineren, mittleren Porendurchmesser von 200nm verwendet wurde. In einer ersten Abschätzung mußte davon ausgegangen werden, daß unter diesen Bedingungen der Volumenstrom durch die Membran in beiden Fällen gleich sein würde, da wegen langer Lieferzeiten mit der Membran größeren Porendurchmessers keine Vorversuche gemacht werden konnten.

4.3.2.5 Bestimmung der Prozessparameter und Tensidwahl

4.3.2.5.1 Druck auf die zu dispergierende Phase

Im Grundlagenteil wurde dargestellt, daß für Membranemulgierungsverfahren, in denen eine zu dispergierende Phase durch die Poren einer Membran in die kontinuierliche Phase gedrückt wird, ein Druck erforderlich ist, der sich aus der Summe aus Kapillardruck bei der Grenzflächenerzeugung und Druckverlust in den Poren zusammensetzt. Vernachlässigt man in erster Näherung für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten der zu dispergierenden Phase den Druckverlust, so kann die Größenordnung der notwendigen transmembranen Druckdifferenz für die Membranemulgierung wie folgt berechnet werden:

$$p_K = \frac{4\sigma \cos \delta}{d_p}$$

Für eine Membran des Porendurchmessers d_p von 1000 nm, eine Grenzflächenspannung $\sigma = 10 \text{ mNm}^{-1}$ und einen vom Benetzungswinkel δ abhängigen Wert von $\cos \delta \approx 0,5$ ergibt sich ein erforderlicher transmembraner Differenzdruck $p_K = 0,2 \text{ bar}$ (20 kPa). Mit sinkenden Porendurchmessern wird dieser minimale transmembrane Differenzdruck größer.

Bei zu kleinen transmembranen Druckdifferenzen werden nur die relativ größten Membranporen an der Tröpfchenbildung beteiligt sein, da sich sowohl der erforderliche Kapillardruck als auch der zu überwindende Druckverlust umgekehrt proportional zum Porendurchmesser verhalten und daher für kleine Poren deutlich größere Druckdifferenzen erforderlich sind. Daher werden für diesen Fall geringe Volumenströme der zu dispergierenden Phase und verhältnismäßig große und nicht überaus eng verteilte Emulsionströpfchen erwartet. Bei Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz beteiligen sich auch kleinere und damit mehr Poren am Tröpfchenbildungsprozeß. Sind auch die Poren der mittleren Porenweite der Membran (Nennweite) beteiligt, so sind die Tröpfchen nicht nur kleiner und enger verteilt, sondern es steigt auch der Volumenstrom der zu dispergierenden Phase. In der Literatur wird berichtet, daß Emulsionen mit besonders engen Tröpfchengrößenverteilungen bei transmembranen Druckdifferenzen im Bereich des Kapillardrucks erhalten werden konnten^[137]. Wird die transmembrane Druckdifferenz über den Optimalwert hinaus erhöht, so kann es zu verstärkter Koaleszenz an der Membranoberfläche zwischen zwei aus benachbarten Poren herauswachsenden Tropfen kommen. Insofern ist eine Erhöhung der Zahl der aktiven Poren durch Steigerung der Druckdifferenz nur bis zu dem Punkt sinnvoll, an dem dabei – abhängig von der Membranporosität – Koaleszenzprozesse eine untergeordnete Rolle spielen.

Kann Koaleszenz jedoch ausgeschlossen werden, so kann es bei sehr großen Drücken zu andersartigen Tröpfchenbildungsprozessen kommen: In diesem Fall können aus den Poren statt einzelner Tröpfchen Flüssigkeitsstrahlen austreten^[138]. Diese quasi in die Länge gezogenen Tröpfchen zerfallen dann durch sog. Raleigh-Instabilitäten^[139], die auch die Grundlage für die Erzeugung monodisperser Tröpfchen nach dem Bibette-Verfahren^[19] bilden⁴⁰. Auch Effekte der Grenzflächenspannung können zum Zerfall des Flüssigkeitsstrahls in Tröpfchen führen.

⁴⁰ *Anmerkung:* Der Zerfall langgezogener Tröpfchen spielt auch in der Emulgierung durch Hochdruckhomogenisatoren eine entscheidende Rolle. Bei diesen treten jedoch keine eng verteilten Größenverteilungen auf.

In Experimenten konnte in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden werden, daß bei Unterschreiten des durch den Kapillardruck festgesetzten minimalen transmembranen Differenzdrucks eine Emulgierung nicht möglich war. Bei großer Druckdifferenz und sehr großen Strömungsgeschwindigkeiten der zu dispergierenden Phase zerfielen die Tröpfchen jedoch weniger nach dem Mechanismus der Raleigh-Instabilität sondern verschmolzen vielmehr durch Koaleszenz an der Membranoberfläche (s. u.).

4.3.2.5.2 Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase

Die Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase entlang der Membran hat ebenso wie die Viskosität der kontinuierlichen Phase Einfluß auf die Scherkräfte, die auf ein aus einer Membranpore wachsendes Tröpfchen wirken. Durch das frühere Abreißen der Tröpfchen von der Membran können durch Steigerung der Scherkräfte (der sog. Wandschubspannung) bis zu einem gewissen Maximalwert kleinere Tröpfchen erhalten werden^[134].

Werden keine Scherkräfte durch die Strömung der kontinuierlichen Phase entlang der Membranoberfläche ausgeübt, so können die Tröpfchen bis zur physikalischen Gleichgewichtsgröße anwachsen, die vom Porendurchmesser d_p und vom Benetzungswinkel δ abhängt.

Kann nicht gewährleistet werden, daß die Tröpfchen jeder aktiven Pore den gleichen Scherkräften ausgesetzt sind, so können enge Teilchengrößenverteilungen allenfalls bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten der kontinuierlichen Phase erhalten werden.

Auch darf ein maximales Volumenverhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase nicht überschritten werden, da sonst Probleme bei der Erzeugung der Emulsion auftreten. Diese können bei gegebenem Volumenstrom der zu dispergierenden Phase durch größere Kanalquerschnitte für die kontinuierliche Phase vermieden werden. Durch die Porenweite der Membran ist ein minimaler transmembraner Differenzdruck und somit ein Mindestvolumenstrom der zu dispergierenden Phase festgelegt. In den Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß bei zu langsamer Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase und somit zu großem Anteil der dispersen Phase die Koaleszenz von Tröpfchen sehr stark ansteigt.

In Experimenten wurden mit moderaten Strömungsgeschwindigkeiten engere Teilchengrößenverteilungen als mit schnellen erhalten. Dies wird eher auf Effekte der Geschwindigkeit der Tensidadsorption an den Grenzflächen als auf ein ungleichmäßiges Strömungsprofil der kontinuierlichen Phase zurückgeführt.

4.3.2.5.3 Wahl der Tenside

Bei der Membranemulgierung ist für die Tröpfchengröße die Wahl des richtigen Tensides besonders wesentlich – wichtiger als Strömungsgeschwindigkeit und Differenzdruck – denn davon ist die Diffusionsgeschwindigkeit der in der kontinuierlichen Phase gelösten Tensidmoleküle zur Tröpfchenoberfläche abhängig:

Durch Verwendung kleiner, schnell diffundierender Tensidmoleküle in ausreichender Konzentration bei gleichzeitig verhältnismäßig langsamen Volumenströmen der zu dispergierenden Phase kann die Grenzflächenspannung der sich bildenden Tröpfchen effektiv gesenkt werden. Dadurch werden kleine, eng verteilte Tröpfchendurchmesser erhalten. Werden Tenside mit

langsamerer Diffusionsgeschwindigkeit eingesetzt oder wird die Strömungsgeschwindigkeit durch die Membranporen deutlich erhöht, so werden die Tröpfchen größer und Koaleszenzprozesse an der Membranoberfläche können an Bedeutung gewinnen, wodurch eine einheitliche Tröpfchengrößenverteilung unmöglich wird. Im Grenzfall erhält man „Riesentröpfchen“, die letztlich eine von der Emulsion separierte Phase bilden.

Praktisch ist es sinnvoll, zwei verschiedene Tenside zu kombinieren, von denen sich eines günstig auf die Entstehung der Emulsion auswirkt, das andere auf die Langzeitstabilität: Ein niedermolekulares Tensid wird hierbei eingesetzt, um nach kurzen Diffusionszeiten eine hinreichende Verminderung der dynamischen Grenzflächenspannung wachsender Tröpfchen zu erreichen. Diese können somit nicht mit benachbarten Tröpfchen schon an der Membranoberfläche koaleszieren. Da solche Tenside jedoch nicht geeignet sind, die Tröpfchen auf Dauer gegen ein Zusammenfließen (Koaleszenz) zu schützen, wird ein zweites, höhermolekulares Tensid eingesetzt, das die stoßinduzierte Koaleszenz effektiver zu verhindern vermag. Durch die langsamere Diffusionsgeschwindigkeit, verteilt sich ein solches Tensid allerdings nur langsam an der Grenzfläche der Tröpfchen und hat wenig unmittelbaren Einfluß auf den Prozeß der Emulgierung.

4.3.3 Experimentelle Ergebnisse

4.3.3.1 Herstellung direkter Emulsionen

4.3.3.1.1 Grundlegende Untersuchungen – das Auftreten großer Tröpfchen

Zunächst wurde am Beispiel eines direkten Systems ein geeigneter Parametersatz für die Membranemulgierung mit der beschriebenen Anlage ermittelt. Dazu wurde vor Beginn der Experimente die zu verwendende Glassintermembran mit einer nominellen Porenweite von 200 nm nach Christov et al.^[136] mit AOT hydrophilisiert. Erste Versuche wurden in Analogie zum Standard-Miniemulsionsrezept mit knapp 0,3 %wt SDS in Wasser als kontinuierlicher Phase sowie Isopar mit 4 %wt Hexadecan als zu dispergierender Phase ausgeführt. Allerdings wurde unter diesen Bedingungen fast immer neben der Bildung von 2 bis 3 µm kleinen Tröpfchen auch die Bildung makroskopischer Tropfen beobachtet – unabhängig vom Druck auf die zu dispergierende Phase und der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase, die über den gesamten, technisch sinnvollen Bereich variiert wurden. Diese „Riesentröpfchen“ traten stets bei Einstellung des stationären Zustands auf, nicht jedoch zu Beginn des Experiments, als der Volumenanteil der dispersen Phase noch sehr gering war. Auch bei sehr großen Volumenströmen der kontinuierlichen Phase und kleinen Volumenströmen der zu dispergierenden Phase wurden keine großen Tröpfchen gebildet. Bei Verwendung von 2 %wt. SDS in Wasser konnte der Volumenstrom der kontinuierlichen Phase bei gleich bleibendem Volumenstrom der zu dispergierenden Phase deutlich verringert werden, ohne daß große Tröpfchen erzeugt wurden. Somit kann die Bildung störender, großer Tropfen eindeutig auf den zu langsamen, diffusiven Transport der Tensidmoleküle an die Grenzfläche der sich bildenden Tröpfchen zurückgeführt werden.

Eine wesentliche Verbesserung konnte erwartungsgemäß durch die Verwendung eines Tensids erreicht werden, das schneller an die Grenzfläche der neu zu bildenden Tröpfchen diffundiert; in diesem Falle bei Verwendung des Spülmittels „fit“.

4.3.3.1.2 Ergebnisse

Um den Einfluß veränderter Prozessparameter zu untersuchen, wurden systematisch die Tensidkonzentration bei Verwendung von „fit“, der Druck auf die zu dispergierende Phase und die Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase verändert. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse bei Verwendung von 5, 10 und 15 %wt. „fit“ Lösung in Wasser sowie Isopar mit 4 %wt. Hexadecan. Dabei eignen sich solche Parameterkombinationen besonders, bei denen auch im stationären Zustand keine großen Tropfen auftreten (schwarz, unterstrichen).

V* (kontin. Phase)	5 % Tensid („fit)		10 % Tensid („fit)	15 % Tensid („fit)	
0,625 ml / min	-		-	<i>0,4 bar</i>	
1,25 ml / min	-		-	<u>0,35 bar</u>	
3,125 ml / min	<i>0,6 bar</i>		-	<u>0,5 bar</u>	<i>0,75 bar</i>
6,25 ml / min	<u>0,75 bar</u>	<i>1 bar</i>	<u>0,75 bar</u>	<u>0,75 bar</u>	
12,5 ml / min	<i>1,5 bar</i>		<i>1,5 bar</i>	-	
18,75 ml / min	<i>1,5 bar</i>	<i>2 bar</i>	-	-	

Tabelle 10: Untersuchung des Auftretens großer Tropfen bei der Membranemulgierung in Abhängigkeit von den Versuchsparametern: In der ersten Spalte sind die Volumenströme der kontinuierlichen Phase, in der ersten Zeile die Tensidkonzentrationen angegeben; die Überdrücke (näherungsweise transmembrane Differenzdrücke) der zu dispergierenden Phase sind in [bar] aufgelistet.

Die rot markierten, kursiven Parametersätze kennzeichnen das Auftreten makroskopischer Tröpfchen bei Erreichen des stationären Zustands. Die schwarz geschriebenen, unterstrichenen Parametersätze kennzeichnen für die Membranemulgierung geeignete Parametersätze, bei denen die Grenzfläche wachsender Tröpfchen schnell genug mit ausreichend Tensid bedeckt wird, so daß eine monomodale Größenverteilung kleiner Tröpfchen erhalten wird und keine großen Tröpfchen auftreten.

Die lichtmikroskopische Untersuchung der resultierenden Emulsionen zeigt, daß sich bei den untersuchten Volumenströmen keine signifikanten Unterschiede in der Tröpfchengröße der kleinen Tröpfchenpopulation ergeben. Insbesondere konnten auch durch eine Erhöhung des Volumenstroms der kontinuierlichen Phase auf 18,75 ml / min keine Tröpfchen mit kleinerem Radius durch einen durch die Wandschubspannung früheren Abrisszeitpunkt erzeugt werden. Das mag auf den verhältnismäßig kleinen Porenradius zurückzuführen sein, durch den nur sehr kleine Stokes-Kräfte auf die kleinen, aus den Poren wachsenden Tröpfchen wirken können.

Der Tröpfchendurchmesser ist relativ eng um einen Mittelwert des ungefähr 10fachen Porendurchmessers verteilt. Dies kann nicht auf eine zu kleine transmembrane Druckdifferenz unterhalb des Kapillardruckes der zu erzeugenden Tröpfchen zurückzuführen sein, da auch bei 2 bar keine kleinere Tröpfchenpopulation aufgetreten ist, die auf die Aktivierung kleinerer Poren zurückzuführen wäre. So große Verhältnisse von Tröpfchen- zu Porendurchmessern sind jedoch nicht ungewöhnlich und häufig in der Literatur beschrieben worden^[15]. Sie dürften durch die speziellen Verhältnisse an der Dreiphasengrenze Membranoberfläche – kontinuierliche Phase – Tröpfchen hervorgerufen werden.

Spülmittel wie „fit“ enthalten vornehmlich auf die schnelle Stabilisierung von Grenzflächen optimierte Tenside. Sollen dadurch stabilisierte Emulsionen über lange Zeiträume aufbewahrt

werden, so bietet es sich an, höhermolekulare Emulgatoren wie etwa Polyacrylamidopropylsulfonsäure (PAMPS) dem System zuzusetzen.

4.3.3.2 Herstellung inverser Emulsionen

4.3.3.2.1 Grundlegende Untersuchungen – die Verwendung des Tensids Brij 30

Für die Herstellung inverser Emulsionen, wie sie für die quantitative Untersuchung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Maxwell-Wagner Effekts benötigt werden, wurden drei asymmetrische Keramikmembranen unterschiedlicher Porenweite (200 nm, 600 nm und 1000 nm) verwendet. Diese wurden bereits vom Hersteller für die Verwendung von aliphatischen Lösemitteln wie Isopar hydrophobisiert. Bei den ersten Versuchen mit einer miniemulsionstypischen Rezeptur von 1 %wt. des Tensids Lubrizol U in Isopar als kontinuierlicher Phase und 1M NaCl-Lösung in Wasser als zu dispergierender Phase traten ebenso wie bei den ersten Versuchen zur Herstellung direkter Emulsionen sehr große Tröpfchen auf. In Analogie zur Verwendung des Spülmittels „fit“ in direkten Systemen sollte mit dem niedermolekularen und somit schneller diffundierenden Tensid Brij 30 ($C_{12}E_4$ – Lauryl-Tetraethylenoxid) die Grenzflächenspannung zügig herabgesetzt werden, um so bei sinnvollen Volumenverhältnissen von disperser zu kontinuierlicher Phase das Auftreten großer Tropfen zu vermeiden. Bei Verwendung von Brij 30 war eine befriedigende Emulgierung jedoch in keinem Experiment möglich. Dabei wurde die eingesetzte Konzentration zwischen 15 % wt. und 0,4 % wt (jeweils in Kombination mit 2 bzw. 4 %wt Lubrizol U) verändert. Bei Verwendung von Brij-Konzentrationen $> 1,3$ %wt. war ein drastischer Abfall des transmembranen Mindestdrucks zu beobachten, so daß bei Verwendung der 1000 nm-Membran unkontrolliert große Volumenströme der zu dispergierenden Phase bereits bei Drücken von 0,2 bar auftraten. Wurden 15 %wt Brij 30 eingesetzt, so waren im Mikroskop keine Tröpfchen mehr erkennbar, was auf die Bildung einer L_2 -Mikroemulsionsphase schließen lässt. Auch noch bei Verwendung von nur 0,4 %wt. Brij 30 war bei nach wie vor geringem, transmembranem Druckabfall die Tröpfchengröße uneinheitlich. Das Tensid Brij 30 erlaubt offensichtlich durch seine große Grenzflächenaktivität gar nicht erst die Ausbildung von Tröpfchen auf den Membranporen, vielmehr führt es bereits in den Poren zur Bildung von Tröpfchen, deren Größe eher durch kinetische Effekte der Tensidadsorption als durch die Porengrößenverteilung der Membran bestimmt ist. Dies erklärt auch den Abfall der transmembranen Druckdifferenz. Somit ist Brij 30 nicht geeignet, als schnell adsorbierendes Tensid für die Membranemulgierung eingesetzt zu werden.

4.3.3.2.2 Ergebnisse

Im Folgenden wurde nach sorgfältigem Spülen der Membran eine Lösung von 10 %wt. Lubrizol U in Isopar M verwendet, die durch Lösung bei 50 °C unter Rühren erhalten werden kann. Bei dieser Tensidkonzentration kann ein sinnvolles Verhältnis der Volumenströme von disperser zu kontinuierlicher Phase eingestellt werden, ohne daß makroskopische Tropfen erzeugt werden. Um geeignete Parametersätze von transmembranem Überdruck und Volumenstrom der kontinuierlichen Phase zu ermitteln, wurde bei jeder der verwendeten Membranen zunächst der Druck solange erhöht bis er den Kapillardruck der mit der Membran erzeugbaren Tröpfchen überstieg und somit

die Tröpfchenbildung einsetzte. Sodann wurde der Volumenstrom der kontinuierlichen Phase solange vermindert, bis sich gerade noch keine makroskopischen Tröpfchen bildeten.

Die folgenden Parametersätze wurden für die Herstellung inverser Emulsionen verwendet:

Porendurchmesser	Transmembraner Überdruck	Volumenstrom der kont. Phase	Durchmesser der Tröpfchen
200 nm	2,5 bar	3,125 ml / min.	< 1 μm
600 nm	2 bar	1,875 ml / min.	2 μm
1000 nm	0,9 bar	1,875 ml / min.	3,5 μm

Tabelle 11: Geeignete Parametersätze von transmembranem Überdruck und Volumenstrom der kontinuierlichen Phase für die drei verwendeten Membranen. Der Durchmesser der erzeugten Tröpfchen entspricht ungefähr dem dreifachen Porendurchmesser und somit dem üblicherweise in der Literatur gefundenen Wert.

Die mikroskopisch ermittelten Tröpfchengrößen haben ungefähr den dreieinhalbfachen Nennwert des Porendurchmessers. Dieser Faktor entspricht den experimentellen Ergebnissen anderer Forscher. Versuche mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen als zu dispergierender Phase haben erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Tröpfchengrößenverteilung der fertigen Emulsion. So wurden erfolgreich Emulsionen mit 0,1 M; 0,25 M; 1 M; 4 M NaCl; 0,25 M MgSO₄ und 0,25 M HCl hergestellt⁴¹.

In Abbildung 33 sind lichtmikroskopische Aufnahmen zweier mit unterschiedlichen Membranen hergestellter inverser Emulsionen wiedergegeben.

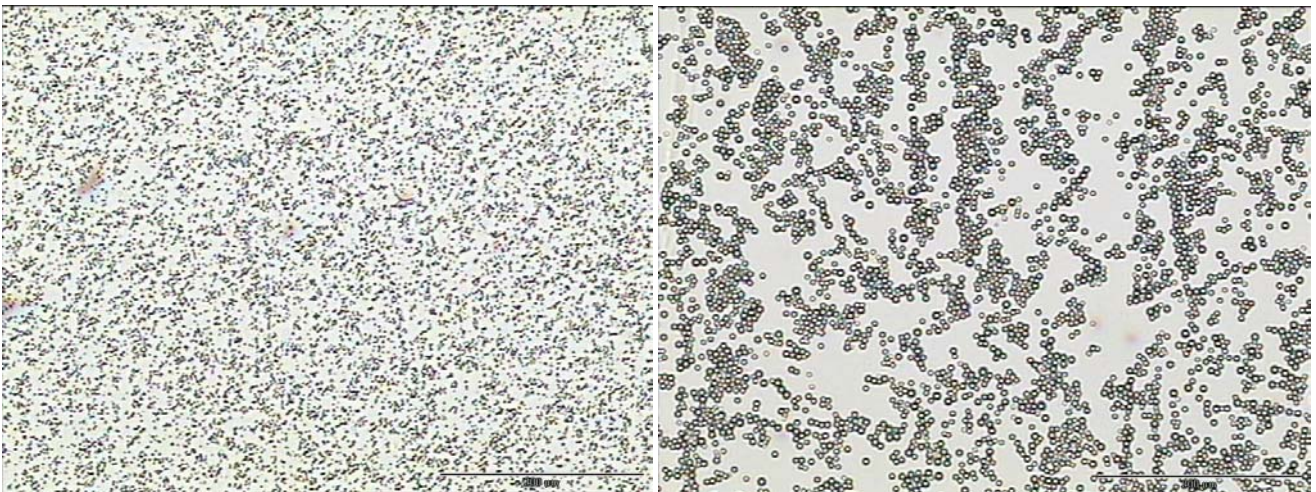


Abbildung 33: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Tröpfchengrößenverteilungen inverser Emulsionen, die durch das beschriebene Membranemulgierungsverfahren erzeugt worden sind. Es sind Emulsionen dargestellt, die unter Verwendung von Membranen mit 600 nm (links) und 1000 nm (rechts) mittlerem Porendurchmesser hergestellt wurden. (beide Aufnahmen bei 20-facher Vergrößerung); Zusammensetzung: disperse Phase: 1 M NaCl in H₂O, kontinuierliche Phase: Isopar, Tensid: Lubrizol U.

⁴¹ *Anmerkung:* Diese Emulsionen wurden für die Untersuchung des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Maxwell-Wagner-Effekts hergestellt.

4.3.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die theoretischen Erkenntnisse und technischen Voraussetzungen für Membranemulgierv Verfahren dargestellt. Sie sind die Grundlage für das Konzept eines neuen, kontinuierlichen Membranemulgierv Verfahrens, das im Labormaßstab auf die modifizierte Technik von Ultrafiltrationszellen zurückgreifen kann. Viele der in der Literatur beschriebenen Phänomene konnten bei der Variation der Prozessparameter zur Optimierung des Verfahrens beobachtet werden.

Das Verfahren wurde erfolgreich für die Herstellung direkter und indirekter Emulsionen mit enger Tropfengrößenverteilung eingesetzt. Durch Variation der Porenweite konnten Tröpfchen unterschiedlicher Größe erzeugt werden. Die hergestellten Emulsionen zeichnen sich durch eine osmotische Stabilisierung gegen die Ostwaldreifung aus und können daher als Miniemulsionen eines neuen Größenbereichs bezeichnet werden. Die inversen Miniemulsionen konnten für die Untersuchung des im vorangegangenen Abschnitt 4.2 beschriebenen Maxwell-Wagner-Effekts verwendet werden.

Besondere Vorteile des vorgestellten Verfahrens sind:

- Neuer Größenbereich für Miniemulsionssysteme ($> 500 \text{ nm}$)
- Vielseitig: Anwendbar für direkte und inverse Emulsionen, ein großer Tröpfchengrößenbereich ist durch Membranaustausch möglich.
- Energiesparend: Geringe Scherkräfte sind im Vergleich zu Ultraschall- und Hochdruckhomogenisatoren erforderlich.
- Schonende Dispergierungstechnik, wenig mechanische Belastung
- Kontinuierliche Prozessführung, große Produktleistung möglich
- Einfache Maßstabsvergrößerung möglich (Scaling-up)
- Preiswert, da kommerziell erhältlicher Teile für Ultrafiltrationszellen verwendet werden.

4.3.5 Ausblick

Für den Vertrieb der beschriebenen Membranemulgierungsanlage wäre eine kleine, technische Veränderung des verwendeten Prototypen sinnvoll, um die Apparatur vollständig abzudichten: In Versuchen mit dem beschriebenen Aufbau kam es zum geringfügigen Austritt der druckbelasteten zu dispergierenden Phase, da asymmetrische Membranen mit der feinporigen Beschichtung nach unten verwendet werden müssen (siehe Abbildung 31). Dadurch wurde gerade bei Verwendung feinporiger Membranen auch eine unschädliche, jedoch störende Leckage des Systems beobachtet. Abbildung 34 stellt eine einfache und technisch elegante Lösung des Problems dar, die die Verwendung verhältnismäßig starker Viton-Dichtringe ($5 \text{ mm} < d < 10 \text{ mm}$) vorsieht. Dabei wird durch Anziehen der Überwurfmutter wie in der regulären Ultrafiltrationszelle auf den Glaszylinder eine nach unten wirkende Kraft ausgeübt. Durch den Schliff des Zylinders im Winkel von ca. 45° wirkt diese diagonal auf den Dichtring und spaltet sich so in eine nach außen wirkende und eine nach unten wirkende Kraftkomponente auf. Erstere dichtet den unerwünschten Austritt zu dispergierender Phase (die Leckage) ab, indem der Dichtring an die Seite des Zellenunterteils gepresst wird; Letztere dichtet den Spalt zwischen der Membran und dem Zellenunterteil ab, indem

die Membran auf das dazwischenliegende Dichtmittel (Epple 28) gedrückt wird. Auf diese Weise erfüllt ein Dichtring gleich zwei Dichtaufgaben.

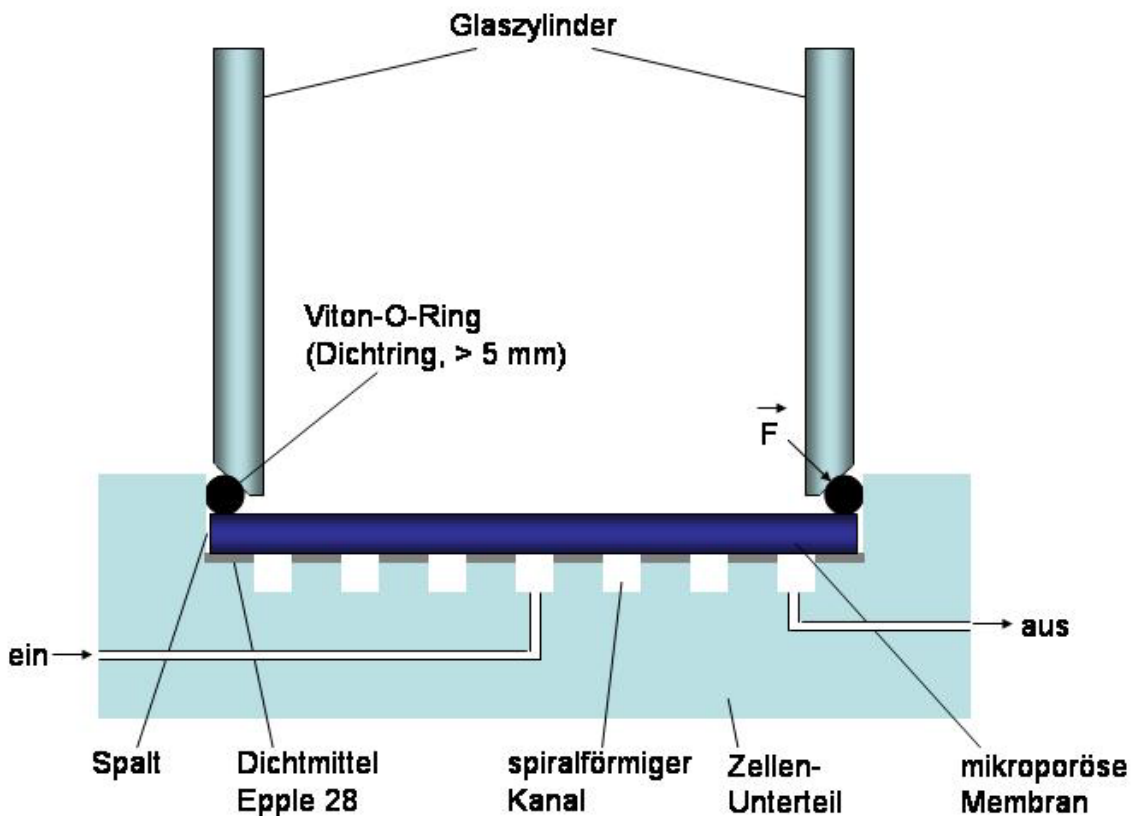


Abbildung 34: Verbesserungsvorschlag zur Abdichtung des Systems gegen einen unerwünschten Austritt von zu dispergierender Phase bei Verwendung asymmetrischer Membranen und großen transmembranen Druckdifferenzen. Durch die angeschliffenen Kanten des Glaszylinders wird auf einen dicken Viton-Dichtring gleichzeitig Kraft nach unten und nach außen ausgeübt, so daß dieser eine doppelte Dichtaufgabe übernehmen kann.

4.4 Die Herstellung neuartiger Kompositpolymere durch Gelierung der kontinuierlichen Phase

Die Entdeckung der Größenabhängigkeit eines Maxwell-Wagner-Relaxationsprozesses in inversen Emulsionssystemen und seine Beschreibung durch das Modell der Plasmaschwingung an der Tröpfchengrenzfläche (vergleiche Abschnitt 4.2) sind Ergebnisse der physikalischen Grundlagenforschung. Voraussetzung für seine systematische Untersuchung war die ingenieurtechnische Entwicklung eines neuartigen Membranemulgiervorgangs. Ein wirklicher Nutzen dieses Relaxationsprozesses ist jedoch erst gegeben, wenn für praktische Anwendungen geeignete, nanostrukturierte Materialien zur Verfügung stehen. Die Entwicklung von Synthesewegen zu ihrer Herstellung ist Aufgabe der Chemie. Im letzten Teil dieser Arbeit (in diesem Abschnitt und in Abschnitt 4.6) werden daher zwei Verfahren zur Erzeugung neuartiger Kompositmaterialien beschrieben. Interessant für zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten der gezielten und effizienten Absorption von Mikrowellenstrahlung ist insbesondere die vielseitig verwendbare Materialklasse der Kunststoffe, die speziell für die Nanostrukturierung besonders geeignet ist.

4.4.1 Kompositpolymere durch Polymerisation kontinuierlicher Phasen

4.4.1.1 Einleitung

Das häufig als Isoliermaterial eingesetzte Styropor ist ein gutes Modell für ein Kompositmaterial: Eine Styroporplatte besteht aus Polystyrol, in dem zahllose, mit Kohlendioxid gefüllte Löcher (Poren) enthalten sind. Obwohl hier zwei separate Phasen vorliegen, können sie dennoch nicht einfach voneinander getrennt werden. Chemische Bindungen zwischen den „dispersen“ Löchern und der kontinuierlichen Polymerphase bestehen jedoch nicht, wie dies in Hybridmaterialien der Fall wäre. Diese Modellsubstanz unterscheidet sich von inversen Miniemulsionen in den Abmessungen der dispersen Phase und in den Materialien (Polystyrol statt Isopar M als kontinuierliche, CO₂ statt Kochsalzlösung als disperse Phase), vor allem aber im Aggregatzustand der kontinuierlichen Phase: Für die meisten Anwendungen sind ebenfalls feste Kompositmaterialien wünschenswert, die durchaus flüssige Einschlüsse enthalten dürfen. Diese Einschlüsse können zum Beispiel Tröpfchen einer Kochsalzlösung mit Durchmessern von wenigen 100 nm sein, für die erwartet wird, daß sie durch den zuvor beschriebenen Maxwell-Wagner-Effekt effizient Mikrowellenstrahlung absorbieren. Sie könnten in einem Kunststoffblock eingeschlossen sein, den man in jeder beliebigen Form herstellen kann. Erhitzt man diesen mit Mikrowellen über den Siedepunkt des darin als Tröpfchen verteilten Wassers, so ist eine Ausdehnung des Kompositmaterials zu erwarten, die auf den nach einer Verdampfung größeren Volumenbedarf der dispersen Phase zurückzuführen ist. Voraussetzung dafür ist die Verwendung eines flexiblen, dehnbaren Kunststoffs. Die Expansion des Kompositmaterials wäre reversibel, wenn der eingesetzte Kunststoff wasserdampfdicht ist und könnte für die Verrichtung von Arbeit genutzt werden. Man hätte somit einen künstlichen, expandierenden Muskel geschaffen, der mit Mikrowellenstrahlung betrieben werden kann. Die Entwicklung eines Syntheseweges für ein derartiges Material soll Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sein. Wie man solche Kompositkunststoffe noch nutzen kann, wird im letzten Teil dieses Abschnitts beschrieben („Ausblick“).

4.4.1.2 Grundlagen der Herstellung

4.4.1.2.1 Das Problem der Phasenseparation

Um Tröpfchen von weniger als 1 μm Durchmesser in einen festen Kunststoffblock zu bekommen, soll zunächst eine Kochsalzlösung in einem geeigneten Monomer dispergiert und dieses dann polymerisiert werden – dieser Ansatz ist in Kenntnis unterschiedlicher Emulgierungsverfahren nahe liegend. Leider führt jedoch die direkte Umwandlung der kontinuierlichen Flüssigphase in ein festes Polymer zu einer Destabilisierung der Miniemulsion. Diese ist bei der radikalischen Polymerisation der kontinuierlichen Phase auf die Abstoßung der Tröpfchen von sich bildenden Polymerketten zurückzuführen. Es handelt sich hierbei um genau den entropischen Effekt, der auch für die sterische Stabilisierung von Emulsionströpfchen untereinander genutzt wird: Nähert sich ein im flüssigen Monomer gelöstes Polymermolekül einem sterisch stabilisierten Tröpfchen, so kommt es zu einer lokalen Steigerung der Konzentration von Polymersegmenten. Durch den veränderten osmotischen Druck wird Monomer angesaugt, so daß sich das Polymermolekül und das Emulsionströpfchen auseinander bewegen. Bei der Umsetzung der kontinuierlichen Monomerphase zu Polymer werden immer mehr Polymermoleküle gebildet, die die Emulsionströpfchen zusammendrängen, bis diese nicht mehr ausreichend stabilisiert sind, um dem „Polymerdruck“ standzuhalten – es kommt zur Koaleszenz⁴². Auf diese Weise kann das System seine Grenzflächenenergie verringern und erreicht so den thermodynamisch günstigen Zustand der Phasenseparation. Für die Herstellung eines Kompositmaterials ist jedoch die Vermeidung der Phasenseparation entscheidend. Ein Erfolg versprechender Ansatz dafür ist die Einschränkung der Beweglichkeit von Miniemulsionströpfchen während der Polymerisation: Können die Tröpfchen nicht aufeinanderstoßen, weil sie örtlich fixiert sind, so ist auch ihre Koaleszenz unmöglich. Wie diese Immobilisierung der kolloidalen Tröpfchen erreicht werden kann, wird im Folgenden beschrieben.

4.4.1.2.2 Mögliche Ansätze zur Vermeidung der Phasenseparation

4.4.1.2.2.1 Stufenreaktionen

Die Polymerisation der kontinuierlichen Phase entspricht einer Substanzpolymerisation, mit der eine erhebliche Viskositätssteigerung einhergeht. Ideal wäre es, diese für die Immobilisierung der Tröpfchen auszunutzen. Eine makroskopische Entmischung kann dann verhindert werden, wenn die Kinetik der Viskositätssteigerung durch Verfestigung der kontinuierlichen Phase – und somit die Zunahme der Diffusionshemmung – schneller ist als die Kinetik der Phasenseparation, die zur makroskopischen Entmischung führt. Eine derartige kinetische Optimierung ist Grundlage für die Herstellung anorganischer, nanostrukturierter Systeme mit Hilfe des sog. Sol-Gel-Verfahrens, das über die letzten Jahre intensiv erforscht wurde: Hierbei wird durch eine Kondensationsreaktion der kontinuierlichen Phase ein Metalloxid-Netzwerk aufgebaut (z.B. Silika aus Kieselsäure). Wie schon aus dem Verfahrensnamen zu entnehmen ist, bildet sich zunächst ein Sol, das über eine Gelzwischenstufe hoher Viskosität zu den Produkten – durchkondensierten Metalloxiden – führt.

⁴² Anmerkung: Dieser Effekt ist als Depletion-Destabilisierung bekannt.

Bei geeigneter kinetischer Optimierung können mit dieser Methode zum Beispiel geordnete Systeme mit Porendurchmessern von mehreren zig Nanometern für katalytische Anwendungen hergestellt werden⁴³. Dazu werden Mizellen organischer Diblock-Copolymere als Template verwendet, an deren Stelle nach einer Kalzinierung Hohlräume definierter Größe zurückbleiben^{44[140, 141]}.

Will man die Methoden zur Herstellung solcher nanostrukturierter anorganischer Metalloxid-Systeme auf gebräuchliche, organische Polymersysteme ausweiten, so muß analog zum Sol-Gel-Prozeßweg auch in diesem Fall die Diffusion der dispersen Phase eingeschränkt werden, die andernfalls während der Polymerisation phasenseparieren würde. Vom Reaktionsmechanismus her sind organische Stufenreaktionen dem Sol-Gel-Prozeß am ähnlichsten. Ihre Kinetik erscheint sehr gut geeignet, eine Phasenseparation einzuschränken oder sogar zu verhindern: Eine Entmischung durch die oben beschriebene Depletion-Destabilisierung kann nach der Flory-Huggins-Theorie kaum durch Oligomermoleküle oder Polymermoleküle niedrigen Molekulargewichts erfolgen, sondern lediglich durch eine hochmolekulare Spezies. Günstig wirkt sich daher bei Stufenreaktionsmechanismen aus, daß sich gleichmäßig über das gesamte Reaktionsmedium zunächst Dimere, dann Tetramere, Octamere, ... (siehe Abbildung 35) bilden. Das hat zur Folge, daß es erst bei sehr hohen Umsätzen zur Bildung großer Molekulargewichte kommt, die ihrerseits einen schlagartigen Anstieg der Viskosität zur Folge hat. Dadurch verbleibt dem System nur extrem wenig Zeit zwischen dem Auftreten hoher Molekulargewichte, die eine Depletion-Destabilisierung bewirken könnten, und der Immobilisierung der dispersen Tröpfchen bzw. Partikel, die durch eine im Zuge der Polymerisation größere Viskosität erreicht wird. Günstigenfalls ist die Kinetik der Verfestigung der kontinuierlichen Phase schneller als die Kinetik der Phasenseparation der Miniemulsionströpfchen - das System hat dann keine Möglichkeit mehr, sich zu entmischen. Dies ist anders bei Kettenwachstumsreaktionen (z. B. radikalischen Polymerisationen), in denen Polymerkette für Polymerkette gebildet wird und somit bereits bei kleinen Umsätzen Polymer hohen Molekulargewichts vorliegt, das eine Depletion-Destabilisierung bewirken kann, während die Viskosität der Polymerlösung noch sehr gering ist.

Günstig im Sinne einer langsameren Beweglichkeit wirken sich die für die Miniemulsionskomposite etwas größeren Tröpfchendurchmesser im Vergleich zu den Templatzellen des Sol-Gel-Verfahrens aus. Leider stellte sich – wie weiter unten am Beispiel von Polyurethanen beschrieben – heraus, daß dieser Ansatz bei Verwendung von Wassertröpfchen als disperser Phase nicht zum Erfolg führt.

⁴³ *Anmerkung:* Man spricht in diesem Größenbereich von mesoporösen Systemen.

⁴⁴ *Anmerkung:* In den eingesetzten Block-Copolymeren sind meist Polyethylenoxid-Blöcke enthalten (z.B. KLE-Tenside). Diese können eine Bindung zum Sol-Gel-Netzwerk ausbilden, so daß die Grenzflächenenergie Null wird. Diese Besonderheit der Tensid-Wechselwirkung mit dem Netzwerk ermöglicht in Verbindung mit der geeigneten Kinetik der Reaktion die Herstellung von Kompositmaterialien ohne Phasenseparation.

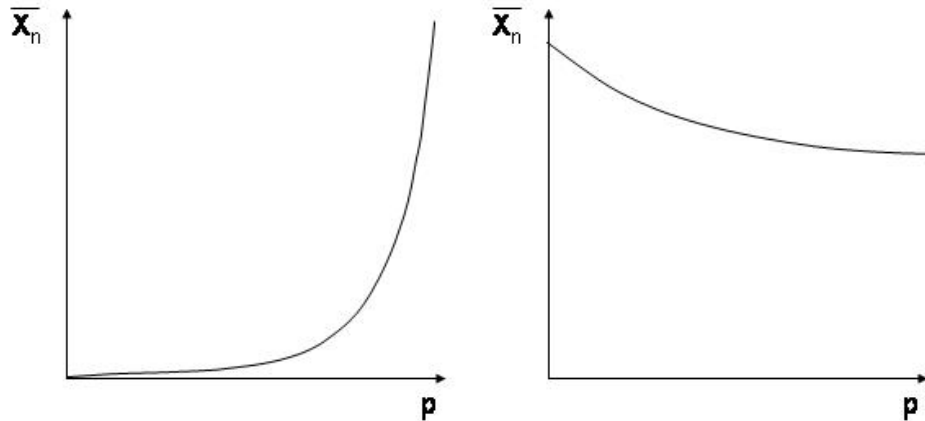


Abbildung 35: Darstellung des mittleren Polymerisationsgrades \bar{x}_n als Funktion des Umsatzes p für Stufenreaktionen (links) und Kettenreaktionen (rechts). In Stufenreaktionen werden Polymere hohen Molekulargewichts erst zu Ende der Reaktion gebildet. Dadurch steigt die Viskosität schlagartig an. In Kettenreaktionen (z. B. freier radikalischer Polymerisation) wird Polymer hohen Molekulargewichts von Anfang an gebildet, was zu einem über den gesamten Polymerisationsverlauf langsamen Viskositätsanstieg führt.

4.4.1.2.2 Radikalische Polymerisationen

Während die kolloidalen Tröpfchen in Stufenreaktionen durch den Viskositätsanstieg während der Polymerisation immobilisiert werden können, sieht ein alternativer Ansatz vor, ihre Beweglichkeit bereits vor der Polymerisation einzuschränken. Dies ermöglicht im Prinzip die Verwendung aller Monomere und aller Polymerisationsmechanismen, da in diesem Fall die sprunghafte Viskositätsänderung eines Stufenreaktionsmechanismus am Reaktionsende nicht notwendig ist. Besonders interessant erscheint hierbei die preiswerte und vielseitig einsetzbare, freie radikalische Polymerisation. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, um die Emulsionströpfchen bereits vor der Polymerisation zu immobilisieren:

- 1.) Die Vermeidung der Tröpfchendiffusion in der kontinuierlichen Monomerphase durch schockartiges Einfrieren (Quenchen) einer Miniemulsion, gefolgt von einer Photopolymerisation der gefrorenen Monomerphase⁴⁵. Dieses System ist wenig praktisch, da damit nur kleine Werkstücke produziert werden können, bei denen der Wärmeübergang hinreichend zügig ablaufen kann und da bei den meisten Monomeren sehr niedrige Temperaturen und dadurch lange Polymerisationszeiten sowie spezielle Reaktionsräume erforderlich sind. Entsprechende Versuche wurden von Landfester et al. durchgeführt, sind aber bislang nicht veröffentlicht.
- 2.) Die Einschränkung der Diffusion der Miniemulsionströpfchen durch die Gelierung der kontinuierlichen Monomerphase vor einer freien radikalischen Polymerisation. Diese Methode verspricht eine breitere Anwendbarkeit als die unter 1.) beschriebene, da sie bei normalen Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) ausgeführt werden kann. Sie eignet sich, um Beschichtungen auf andere Materialien aufzubringen und um große Werkstücke in vertretbaren Reaktionszeiten herzustellen.

⁴⁵ *Anmerkung:* Wird eine Probe durch zu langsames Abkühlen eingefroren, so kommt es ebenfalls zu einer Destabilisierung der Miniemulsion und somit zur Phasenseparation. Ursächlich dafür ist die Änderung des Aggregatzustandes der kontinuierlichen Phase.

Dieser Ansatz ist insofern dem Sol-Gel-Verfahren sehr ähnlich, als auch hier die Tröpfchen in einer gelierten kontinuierlichen Phase gefangen sind – allerdings schon vor der Reaktion und nicht erst durch die Reaktion.

Im Folgenden wird zunächst die Herstellung von Kompositpolymeren durch einen Stufenreaktionsmechanismus beschrieben, dann die durch radikalische Polymerisation. Ansatz 1.) wurde für diese Arbeit nicht weiter untersucht. Statt dessen wird der Ansatz 2.) der radikalischen Polymerisation verfolgt, der ohne großen apparativen Aufwand auszukommen verspricht.

4.4.1.2.3 Die Herstellung von Kompositpolymeren durch Stufenreaktionen

Als Stufenreaktionen kommen insbesondere Polykondensationen und Polyadditionen infrage. In Polykondensationen wird Wasser als Reaktionsprodukt abgespalten. Soll das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Polymers verschoben werden, so sollte das Wasser entfernt werden. Wird dem System jedoch Wasser zugeführt (dieses kann in Form von Miniemulsionströpfchen vorliegen), so ist ein technisch sinnvoller Umsatz nicht zu erwarten – zumal aufgrund des Verteilungsgleichgewichts stets Wasser in der Monomerphase enthalten sein wird. Beispielhaft für eine Polyaddition wurden Experimente zur Herstellung eines Polyurethans als kontinuierliche Phase durchgeführt. Dabei wurden außerordentlich hydrophobe Monomere (Dodecandiol und Isophorondiisocyanat) eingesetzt, um den Verteilungskoeffizienten von Wasser in der kontinuierlichen Phase klein zu halten. Dieses System ist aussichtsreich, denn es konnten damit bereits nach der direkten Miniemulsionspolymerisation in einer kontinuierlichen Wasserphase brauchbare Molmassen des als Latexpartikel entstehenden Polyurethans nachgewiesen werden^[57]. Um die Kinetik der Umsetzung beeinflussen zu können, wurde die Reaktion mit und ohne einen Zinn-Katalysator (Dibutylzinn-bis-(2-ethylhexanoat)) ausgeführt. Die Verwendung einer derart hydrophoben kontinuierlichen Phase ist nicht nur notwendig, um eine für die Erzeugung einer Miniemulsion ausreichende Phasenseparation zu gewährleisten, sondern auch wegen einer möglichen Nebenreaktion des Isocyanats mit Wasser, die zum Aufschäumen des Polymers durch CO₂-Freisetzung führt („foaming reaction“).

4.4.1.2.4 Die Herstellung von Kompositpolymeren durch Gelierung der kontinuierlichen Phase

4.4.1.2.4.1 Wahl der Gele

Im zweiten Ansatz, der für die Herstellung eines Kompositpolymers verfolgt wurde, sollen die kolloidalen Tröpfchen durch Gelierung der kontinuierlichen Monomerphase immobilisiert werden. Voraussetzung für die Bildung eines Gels ist die Entstehung von Verknüpfungspunkten zwischen den einzelnen, in der kontinuierlichen Phase gelösten Gelbildnermolekülen. Hier sollen aus praktischen Erwägungen ausschließlich Nebervalenzgele betrachtet werden, die sich durch einfache Temperaturänderung bilden lassen und somit für technische Anwendungen besser geeignet sind als Hauptvalenzgele, für deren Bildung eine eigene chemische Reaktion notwendig ist.

Die Verknüpfungspunkte in Nebervalenzgelen können beispielsweise durch elektrostatische Wechselwirkungen oder durch die Phasenseparation eines Gelbildner-Molekülteils von der kontinuierlichen Phase hervorgerufen werden. Um w / o-Miniemulsionen gelieren zu können,

dürfen jedoch die Verknüpfungsstellen nicht hydrophil sein, da sie ansonsten stärker mit der Wasserphase der nur zu einem geringen Teil ihrer Oberfläche mit Tensidmolekülen bedeckten Tröpfchen wechselwirken würden als miteinander. Daraus folgt, daß die meisten Organogelatoren in wässrigen, inversen Miniemulsionen nicht eingesetzt werden können. Insbesondere betrifft das viele Gelatoren, die auf einer elektrostatischen Wechselwirkung der Gelbildnermoleküle basieren und die aus hydrophoben und hydrophilen Blöcken bestehen.

Ein Beispiel hydrophil-hydrophober Phasenseparation sind z. B. die unter dem Namen Pluronic verkaufte Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Block-Copolymere (PEO-PPO), deren hydrophobe PPO-Blöcke in der organischen Phase löslich sind, während die hydrophilen PEO-Blöcke die Verknüpfungsstellen durch Phasenseparation ausbilden^[26] – vorausgesetzt, es sind keine Wassertröpfchen im System, an deren Grenzfläche sich diese Moleküle anlagern können. Die PEO- und PPO-Blöcke haben nur einen sehr geringen Kontrast in der Hydrophobizität. Ihr Vermögen, Gele zu bilden, ist daher recht fragil. Sie sind daher nicht für die Gelierung organischer kontinuierlicher Phasen von w / o-Miniemulsionen untersucht worden.

Somit bleibt nur noch eine sehr kleine Gruppe von Organogelatoren, deren Wirkung nicht durch das Vorhandensein wässriger Miniemulsionströpfchen beeinträchtigt wird. Aussichtsreich erscheinen solche Gelbildner, die Verknüpfungsstellen durch eine aliphatisch-aromatische Phasenseparation ausbilden. Dabei ist zu beachten, daß fast alle Monomere einen relativ polaren Charakter haben, und daher aromatische Moleküle und Molekülteile lösen. Dies ist besonders bei dem aromatischen Styrol verständlich, gilt aber auch für Methacrylate, die sowohl eine Doppelbindung als auch eine polare Estergruppe enthalten. Die kommerziell wichtigsten Organogelatoren dieser Klasse sind unter dem Namen Kraton bekannt. Es handelt sich hierbei um Polystyrol-Poly(ethylen-co-butylen)-Block-Copolymere, die als Di- und Triblocke erhältlich sind^[25]. In Abbildung 37 (links) ist die Wirkungsweise eines Kraton-Triblocks in einem aliphatischen Lösungsmittel dargestellt. Die in dieser Arbeit verwendeten Kraton-Polymere wurden großzügigerweise von der Firma Kraton kostenlos zur Verfügung gestellt.

In der Literatur sind viele weitere Organogelatoren mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften beschrieben^[24], hier soll jedoch nur auf das Tetrastearylammoniumbromid^[142] verwiesen werden, das erfolgreich für die Gelierung von Styrol und 2-Ethylhexylmethacrylat eingesetzt wurde. Die Verknüpfungspunkte zwischen den Molekülen dieses Gelators sind auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ammonium- und Bromidionen zurückzuführen. Da hier jedoch ein quaternäres Amin vorliegt, das sterisch sehr gut mit großen, hydrophoben Stearylresten abgeschirmt ist, können die Kationen trotz ihrer elektrischen Ladung nicht in die polare Wasserphase eintreten. Nach dem Prinzip der Elektroneutralität werden auch die Bromid-Gegenionen in der organischen Phase verbleiben und so die Verknüpfung der hydrophoben Kationen zum Gelnetzwerk ermöglichen. Auch Tetrastearylammoniumbromid erscheint daher für die Gelierung organischer Phasen in Gegenwart von Wassertröpfchen geeignet.

Über die Fähigkeit hinaus, in der kontinuierlichen Monomerphase von w / o Miniemulsionen ein Organogel auszubilden, muß für die Gelierung von Miniemulsionen auch das Temperaturverhalten des Gelators geeignet sein: Bei hohen Temperaturen muß die Viskosität der Reaktionsmischung niedrig sein, um beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall die Wasserphase im Monomer dispergieren zu können, bei tiefen Temperaturen soll sich ein möglich festes Gel bilden, das die

Beweglichkeit der Wassertröpfchen während der Polymerisation effektiv einschränkt⁴⁶. Dabei ist durch den Siedepunkt von Wasser eine obere Temperaturgrenze von 100 °C festgesetzt. Wünschenswert ist zudem aus praktischen Erwägungen eine Polymerisation nicht unter Raumtemperatur, um ausreichend große Reaktionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten. Daher ist eine möglichst starke Verfestigung des Gels in einem möglichst engen Temperaturbereich zwischen maximal 80 °C und minimal 20 bis 30 °C wünschenswert.

4.4.1.2.4.2 Wahl der Initiatoren

Hat man ein geeignetes, festes Monomergel mit Wassereinschlüssen, so muß die Polymerisation der kontinuierlichen Phase gestartet werden. Es können jedoch keine thermischen Radikalinitiatoren verwendet werden, da zu ihrer Zersetzung hohe Temperaturen notwendig sind, bei denen das Gel erweicht. Auch können dem erstarrten Gel weder durch Rühren noch durch Diffusion Stoffe zugeführt und darin gleichmäßig verteilt werden, die beispielsweise die Radikalfreisetzung durch eine Redox-Reaktion ermöglichen würden. Daher kommt nur eine freie radikalische Photopolymerisation infrage: Der Photoinitiator kann bereits vor der Miniemulgierung zugegeben werden und befindet sich nach der Abkühlung gleichmäßig verteilt im Gel.

Photoinitiatoren sind thermisch stabile Initiatoren, die durch Absorption von Licht (meist UV-Licht) zu Radikalen zerfallen können. Da sie bei den für die Emulgierung verwendeten, erhöhten Temperaturen keine Radikale freisetzen, kann es zu keiner Phasenseparation durch verfrühte Polymerisation vor dem Erstarren des Gels kommen. Auch das Lichtstreuverhalten der Miniemulsionströpfchen wirkt sich nicht schädlich auf die Photopolymerisation aus: Bei Verwendung eines geeigneten Initiators wird Licht der für seine Zersetzung benötigten Wellenlänge nur von den Initiatormolekülen, nicht aber von den Komponenten des Systems (Monomer, Tensid, disperse Wasserphase) absorbiert. Die Streuung des Lichts durch die Wassertröpfchen verändert dann lediglich seinen Weg durch das kolloidale System, nicht aber seine Intensität⁴⁷. Daher ist überall im Innern des Gels Licht ungefähr gleicher Intensität für die gleichmäßige Zersetzung der Initiatormoleküle vorhanden, auch wenn das Gel von außen betrachtet nicht transparent erscheint. Es gibt zahlreiche radikalische Photoinitiator-Systeme, von denen viele aus zwei Komponenten bestehen, einem Sensibilisator und einem Initiator, der nach der Übertragung der vom Sensibilisator absorbierten Energie zu Radikalen zerfällt. Für die Anwendung in inversen Miniemulsionen sollten sowohl der Photoinitiator als auch seine Radikale hydrophob sein, um effizient die kontinuierliche Monomerphase umsetzen zu können und nicht in den Wassertröpfchen freigesetzt zu werden. Die meisten Photoinitiatoren setzen nur durch Einstrahlung von Licht im kurzwelligen UV-Bereich Radikale frei. Dies kann insbesondere bei der Photopolymerisation von Styrol zu erheblichen

⁴⁶ *Anmerkung:* Das umgekehrte Verhalten (festes Gel bei hohen Temperaturen, niederviskose Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen) wäre sogar zu bevorzugen. Dann könnte die Emulgierung bei tiefen Temperaturen erfolgen und die Miniemulsion müsste nur noch für eine thermisch induzierte, freie radikalische Polymerisation erhitzt werden. Ein solches Verhalten ist aber in der Natur eher außergewöhnlich, da es eine Löslichkeit beider Blöcke eines Block-Copolymer-Gelbildners im Monomer bei niedrigen Temperaturen und Phasenseparation eines Blockes bei hohen Temperaturen voraussetzt („lower critical solution temperature“ – LCST-Verhalten). Ein solches Verhalten tritt in sog. Reentry-Phasen in seltenen Fällen von mit Pluronic erhaltenen Organogelen auf, jedoch sind diese Systeme nicht direkt praktikabel.

⁴⁷ *Anmerkung:* Man spricht von „Lichtdispersion“.

Problemen führen, wie auch bei Versuchen mit dem Photoinitatorsystem Benzophenon / Trioctylamin beobachtet wurde. Die chemische Industrie hat daher Photoinitiatoren entwickelt, die auch durch Strahlungsabsorption im Bereich längerer Wellenlängen zerfallen können. Ein sehr effizienter Photoinitiator für solche Anwendungen ist Irgacure 819. Dieser Photoinitiator bietet zudem den Vorteil, daß er auch für die Polymerisation großer Schichtdicken geeignet ist, da der Chromophor seiner Zersetzungsprodukte relativ zum Chromophor des unzersetzten Initiators zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. So wird eine dicke Probe nach und nach von ihrer der Lichtquelle zugewandten Oberfläche aus durchpolymerisiert.

Das in den beschriebenen Versuchen eingesetzte Irgacure 819 wurde großzügigerweise von der Firma Ciba zur Verfügung gestellt.

4.4.1.2.4.3 Festlegung des Systems

In Abbildung 36 ist die prinzipielle Verfahrensweise der Herstellung von Kompositpolymeren durch Gelierung einer kontinuierlichen Miniemulsionsphase beschrieben: Nach der Lösung eines geeigneten Gelators, eines Photoinitiators und eines Tensids in einem Monomer (kontinuierliche Phase) wird die zu dispergierende Phase, z.B. eine Salzlösung bei hohen Temperaturen in dieser voremulgiert. Es folgt – nach wie vor bei hoher Temperatur, um eine niedrige Viskosität zu gewährleisten – die Miniemulgierung im Ultraschallbad. Nach der Abkühlung erhält man ein festes Gel, das nun durch Bestrahlung mit Licht einer für die Photoinitiation geeigneten Wellenlänge zum Kompositpolymer umgesetzt werden kann.

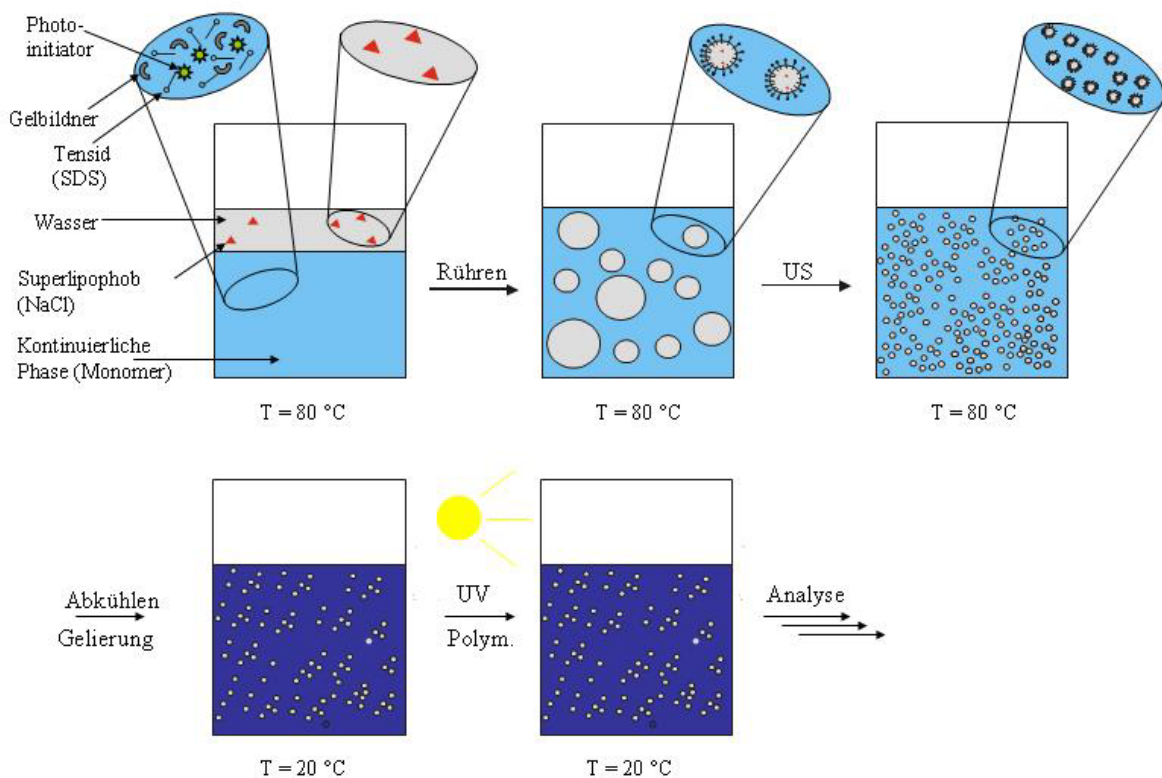


Abbildung 36: Verfahrensschritte für die Herstellung von Kompositpolymeren durch Polymerisation geliert kontinuierlicher Phasen.

Um das auf diese Weise erhaltene Material als reversiblen künstlichen Muskel einsetzen zu können, ist eine große Wasserdampfdichtigkeit gefordert. Diese kann durch die Verwendung hydrophober Monomere verbessert werden, es empfiehlt sich aber zudem, das Polymer der kontinuierlichen Phase zu vernetzen. Dies ist möglich, wenn man dem Monomer noch vor dem Emulgierungsschritt einen Vernetzer zusetzt, wie zum Beispiel m-Diisopropenylbenzol. Da es von seiner Polarität her mit Styrol vergleichbar ist und nur in kleinen Mengen verwendet wird, ist ein Einfluß auf die Gelierung des Systems durch den Organogelator (Verdicker) nicht zu erwarten.

4.4.1.3 Experimentelle Befunde und Diskussion

4.4.1.3.1 Die Herstellung von Kompositpolymeren durch Stufenreaktionen

Zwei Monomere, die sich für die Herstellung eines Polyurethans in Gegenwart wässriger Miniemulsionströpfchen eignen könnten, sind die sehr hydrophoben Substanzen Dodecandiol und Isophorondiisocyanat. Um diese ineinander zu lösen, müssen sie auf etwa 75 °C erhitzt werden, bei Abkühlung auf unter 64 °C fällt Dodecandiol aus der Lösung aus. Bei so hohen Temperaturen beginnt ihre Polymerisationsreaktion bereits. Bis zu einer merklichen Viskositätssteigerung vergeht bei 80 °C jedoch noch über eine Stunde, in der die Voremulgierung und die Miniemulgierung der dispersen Phase möglich sind. Die Emulgierungsschritte sollen bei 80 °C ausgeführt werden. Nach Zugabe des Tensids und der zu dispergierenden Kochsalzlösung und nach einem kurzen Voremulgierungsschritt wurde die Miniemulgierung durch Ultraschall begonnen. Doch dabei entwickelte sich sofort ein Gas, durch die die Flüssigkeit aufschäumte. Offensichtlich führt die Ultraschallbehandlung durch die intensive Vermischung des Isocyanats mit Wasser zu einer beschleunigten Freisetzung von CO₂ durch die „foaming“-Reaktion. Die Verwendung des Zinnkatalysators Dibutylzinn-bis-(2-ethylhexanoat) verstärkt die Gasentwicklung sogar noch. Auch nach Abschluß der Ultraschallprozedur hielt die unerwünschte Nebenreaktion an, bis die Viskosität der bei durchgehend 80 °C gehaltenen Probe anstieg. Dadurch war es den Gasblasen nicht mehr möglich, die Flüssigkeit zu verlassen und man erhielt als Produkt einen festen Polyurethanschaum. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß sogar bei Verwendung außerordentlich hydrophober Monomere zur Herstellung von Polyurethanen eine Polyaddition nicht möglich ist, wenn im Monomer Wassertröpfchen miniemulgiert sind. Das Konzept der Herstellung von Kompositpolymeren durch Stufenreaktionen wurde daher verworfen.

4.4.1.3.2 Die Herstellung von Kompositpolymeren durch Gelierung der kontinuierlichen Phase

4.4.1.3.2.1 Die Verwendung von Kraton-Blockcopolymeren

Im Folgenden wird eine Auswahl von Einflüssen bestimmter, für die Herstellung eines Kompositpolymers verwendeter Substanzen dargestellt. Die beschriebenen Beobachtungen waren hilfreich bei der Festlegung eines funktionierenden Systems.

Einfluß des Monomers - Laurylmethacrylat

Die Verwendung von Kraton-Block-Copolymeren als Organogelatoren verspricht eine preiswerte Herstellung von Kompositpolymeren. Die am besten für die Gelierung geeignete Form sind Triblock-Copolymere der Struktur ABA, die ein dreidimensionales Gelnetzwerk ausbilden können (siehe dazu Abbildung 37, links). Wenn die B-Blöcke in der kontinuierlichen Phase löslich sind, die A-Blöcke aber nicht, so entstehen die Verknüpfungspunkte des Gelnetzwerks durch die Zusammenlagerung der A-Blöcke verschiedener Triblock-Copolymermoleküle⁴⁸. Alle Kraton-Triblock-Copolymere haben als A-Block eine Polystyrolkette und als B-Block eine Poly(ethylen-co-butyl)kette. Sie sehen daher für die effiziente Gelierung einer organischen Flüssigkeit die Phasenseparation der aromatischen Polystyrolblöcke vor, während die Poly(ethylen-co-butyl)blöcke in der kontinuierlichen Phase löslich sein müssen. Daher sind Kraton-Polymere für die Gelierung von unpolaren, aliphatischen Flüssigkeiten, wie z. B. Paraffinölen, optimiert, jedoch nur eingeschränkt für die Gelierung polarerer, aromatischer Flüssigkeiten geeignet. Die meisten Monomere verhalten sich indes wie Aromaten – so enthalten Styrol, Methylmethacrylat und Butylacrylat nicht nur eine Doppelbindung, sondern auch einen aromatischen Phenylrest bzw. eine polare Estergruppe. Um bei Verwendung von Kraton-Triblocken dennoch eine effiziente Gelierung des Monomers zu gewährleisten, sollte dieses so aliphatisch wie möglich sein.

Das gebräuchlichste Beispiel eines solchen Monomers ist Laurylmethacrylat (LMA), das überdies durch seine sehr niedrige Glasübergangstemperatur T_G (-65 °C) und die damit verbundene Elastizität für die Herstellung eines künstlichen Muskels geeignet erscheint. Es wurde aus diesem Grund mit vier verschiedenen Kraton-Triblock-Copolymeren (G-1650, G-1651, G-1652, G-1654) und einem Kraton-Diblock-Copolymer (G-1701) eingesetzt. Den besten Kompromiß zwischen einer niedrigen Viskosität bei 80 °C für die Miniemulgierung und einem festen Gel bei Raumtemperatur ergab der Einsatz von 18 %wt. Kraton G-1652 in LMA. So konnten zunächst stabile Gele einer wässrigen Miniemulsion hergestellt werden. Wurde jedoch eine Photopolymerisation dieses Systems ausgeführt, so kam es stets zu einem unerwarteten Effekt, der auch bei Verwendung unterschiedlicher Photoinitiatoren (Irgacure 819 oder ein System aus Benzophenon und Trioctylamin), bei Polymerisation bei Raumtemperatur oder bei -18 °C , bei Einsatz unterschiedlicher Tenside oder bei Verwendung der anderen Kraton-Gelatoren auftrat: Nachdem zunächst nach der Emulgierung eine schöne Miniemulsion vorlag, schrumpfte das Gel im Verlauf der Polymerisation zunehmend und drückte dabei noch flüssiges Monomer aus seinem Netzwerk heraus. Dieser Effekt der Gelkontraktion unter „Ausschwitzten“ der kontinuierlichen Flüssigphase ist als Synärese bekannt.

Als Zeichen dafür, daß die Miniemulsionströpfchen tatsächlich im Gel immobilisiert sind, kann gewertet werden, daß sie mit dem Gel zusammen schrumpfen und nicht wie unumgesetztes Monomer aus diesem herausgedrückt werden. Der Ort, an dem sich die Tröpfchen befinden, ist leicht an ihrer Lichtstreuung zu erkennen, durch die der gelierte Teil des Polymerisationsproduktes weiß erscheint, der Teil des „ausgeschwitzten“ Monomers ist dagegen transparent. Somit konnte ein Kompositpolymer hergestellt werden. Allerdings sind die Wassertröpfchen groß und daher sogar

⁴⁸ *Anmerkung:* Auch Kraton-Diblock-Copolymere werden für die Organogelierung verwendet. Ihre Wirkung unterscheidet sich von der der Triblocke und wird weiter unten beschrieben (Gelierung von Styrol).

unter dem Mikroskop sichtbar. Sie müssen also nach der Miniemulgierung stark angewachsen sein. Dies ist nicht verwunderlich, da im Verlauf der Gelkontraktion der mittlere Abstand der Miniemulsionströpfchen erheblich schrumpft und damit vielfältige Reifungsprozesse möglich werden.

Es ist zu klären, wie es zu der beschriebenen Synärese kommt. Einer ersten Hypothese zufolge könnte dies ein Effekt der Lauryl-Seitenkettenkristallisation im Polymer sein. Kalorimetrische Untersuchungen zeigen jedoch, daß eine Seitenkettenkristallisation von LMA erst bei Temperaturen um -25 °C zu erwarten ist und keinesfalls oberhalb von -10 °C beobachtet werden kann^[143]. Daher ist eine andere Hypothese wahrscheinlicher, derzufolge das gebildete Poly-laurylmethacrylat mit dem durch Kraton-Polymere gebildeten Gel um das LMA-Monomer konkurriert. Außerhalb des Gels neu gebildete Poly-laurylmethacrylatketten ziehen das LMA-Monomer aus dem Gelnetzwerk im Sinne eines Depletion-Effekts heraus, zumal die Wechselwirkung von Poly-laurylmethacrylat mit LMA mindestens ebenso stark sein dürfte wie die der Poly(ethylen-co-butylen)-Blöcke des Kratons. Dadurch zieht sich das Gel zusammen, die Synärese wird beobachtet (siehe Abbildung 37).

In verschiedenen Experimenten wird eine Verstärkung dieses Effekts bei niedrigerer Polymerisationstemperatur beobachtet. Dies ist verständlich, da mit sinkender Temperatur auch die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt und so mehr Zeit für die Synärese bleibt, bevor ein vollständiger Umsatz erreicht ist. Auch thermodynamisch dürfte die Gelkontraktion bei niedrigeren Temperaturen begünstigt sein.

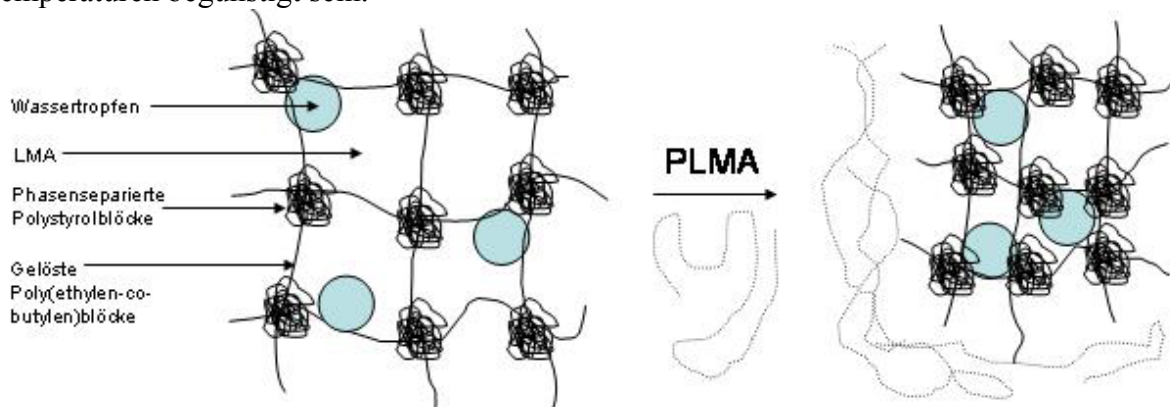


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Gelierung von LMA durch ein Kraton-Triblock-Copolymer (links): Während die mittleren Poly(ethylen-co-butylen)blöcke in der kontinuierlichen Phase gelöst sind, kommt es zur Phasenseparation der äußeren Polystyrolblöcke des Gelbildners und somit zur Bildung der Verknüpfungspunkte, ein Gel entsteht. Wird durch Photopolymerisation Poly-LMA erzeugt, so kann durch einen Depletion-Effekt Monomer aus dem Gelnetzwerk herausziehen (Synärese, rechts). Dem Modell zufolge verringert sich dadurch – wie auch experimentell beobachtet – der Abstand der Wassertröpfchen, was zu Reifungsprozessen führen kann.

Um herauszufinden, ob die beschriebene Synärese ein für alle Polymerisationen geliertes Monomerphasen auftretender Effekt ist oder ob sie lediglich bei der Verwendung von LMA auftritt⁴⁹, wurde Styrol mit dem Kraton-Diblock-Copolymer G-1701 geliert. Man erhält hierbei ein inverses Gelatorsystem, bei dem die Poly(ethylen-co-butylen)blöcke phasenseparieren, während die Polystyrolblöcke in der kontinuierlichen Monomerphase löslich sind.

⁴⁹ Anmerkung: Nach der Modellvorstellung der Gelkontraktion wird ein LMA-spezifischer Effekt erwartet.

Als Diblock-Copolymere werden üblicherweise so kurze Polymerketten eingesetzt, daß diese in Lösung zu keinem signifikanten Viskositätsanstieg führen. Bei hohen Temperaturen sind beide Blöcke von Kraton G-1701 löslich in Styrol; die niedermolekularen Polymermoleküle sind in diesem Zustand leicht gegeneinander verschiebbar. Wird diese Lösung weit genug abgekühlt, so werden die Poly(ethylen-co-butylen)blöcke phasenseparieren, denn sie besitzen eine LCST (Lower Critical Solution Temperature) in Styrol. Eine günstige Anordnung von Diblock-Copolymermolekülen mit einem unlöslichen Block ist eine mizellare Struktur. Im Mizellkern lagern sich die in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Poly(ethylen-co-butylen)blöcke zusammen, die Polystyrolblöcke weisen nach außen. Durch diese supramolekulare Anordnung wird jedoch die Molmasse der einzeln beweglichen Objekte deutlich vergrößert und eine Viskositätssteigerung durch miteinander in Wechselwirkung tretende Diblock-Copolymer-Mizellen wird ermöglicht. Tatsächlich wurden für 20 %wt. Kraton G-1701 in Styrol ausreichend große Viskositäten für die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen gefunden. Dabei waren auch die Viskositäten bei hohen Temperaturen ausreichend klein für die Emulgierung. Das Ergebnis der Photopolymerisation eines derart gelierten Kochsalz-in-Styrol Miniemulsionssystems zeigte keine Gelkontraktion. Damit ist die beobachtete Synärese ein Poly-laurylmethacrylat-spezifischer Effekt, der durch die Wahl eines anderen Monomers als LMA mit anderen Löslichkeitseigenschaften bezüglich seines eigenen Polymers und bezüglich Kraton vermieden werden kann. Die Verwendung von Kraton-Block-Copolymeren zur Gelierung kontinuierlicher Monomerphasen in w / o-Miniemulsionen erscheint also möglich, allerdings nur in Verbindung mit bestimmten Monomeren. Verglichen mit anderen Organogelatoren sind Kraton-Block-Copolymere sehr preisgünstig und daher für einen industriellen Prozeß besonders geeignet.

Styrol ist als Modellsystem für die Erzeugung von Kompositpolymeren mit Wassereinschlüssen geeignet, da es keine Synärese zeigt. Polystyrol liegt jedoch wegen seiner hohen Glasübergangstemperatur ($T_G > 100^\circ\text{C}$) auch am Siedepunkt von Wasser als glasartiges Polymer vor und erfüllt daher nicht die für seine Verwendung als künstlicher Muskel gestellte Forderung der Flexibilität. Für andere Anwendungen, z. B. in der Baustoffindustrie, können jedoch glasartige Polymere wünschenswert sein.

Einfluß des Tensids – KLE-Tenside

Ein viel für die Herstellung inverser Miniemulsionen verwendeter Tensidtyp sind KLE-Diblock-Copolymere, die als hydrophoben Block einen Poly(ethylen-co-butylen)block (PEB-Block) enthalten. Solche Tenside sollten vorzugsweise mit überwiegend aliphatischen, kontinuierlichen Monomerphasen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Laurylmethacrylat, da für ihre sehr unpolaren PEB-Blöcke eine schlechte Löslichkeit in aromatischen Monomeren erwartet wird. Diese könnte die sterische Stabilisierung der Miniemulsion beeinträchtigen, zumal nach der Regel von Bancroft^[144] Tenside in der kontinuierlichen Phase löslich sein müssen.

Eine weitere Einschränkung der Verwendbarkeit von KLE ergibt sich aus der Natur des hydrophilen Blocks, der wie auch bei zahlreichen anderen Tensiden aus einem Polyethylenoxidblock (PEO-Block) besteht. Dessen Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab. Werden solche Tenside für die Miniemulgierung bei erhöhter Temperatur eingesetzt, wie dies für eine hinreichend niedrige Viskosität der kontinuierlichen Phase bei Zusatz

eines Organogelators notwendig ist, so können sie die erzeugten Tröpfchen aufgrund mangelnder Amphiphilie (Hydrophilie) nur unzureichend stabilisieren.

In Abbildung 38 ist das Kompositpolymer eines nach diesen beiden Aspekten ungünstig gewählten Systems dargestellt: Als kontinuierliche Phase wurden Styrol und Kraton G-1701 als Gelator verwendet, als Tensid ein KLE-Diblock-Copolymer; die Maximaltemperatur der Miniemulgierung lag bei 92 °C. Das Kompositmaterial weist Tröpfchen von mehreren Mikrometern Durchmesser auf, in deren Wasserphase kleinere Polystyrolpartikel enthalten sind. Diese sind vermutlich auf eine Emulsionspolymerisation zurückzuführen. Da KLE-stabilisierte Systeme offensichtlich zu sehr komplizierten Morphologien führen, werden im Folgenden Ergebnisse von Versuchen dargestellt, in denen andere Tenside eingesetzt wurden.

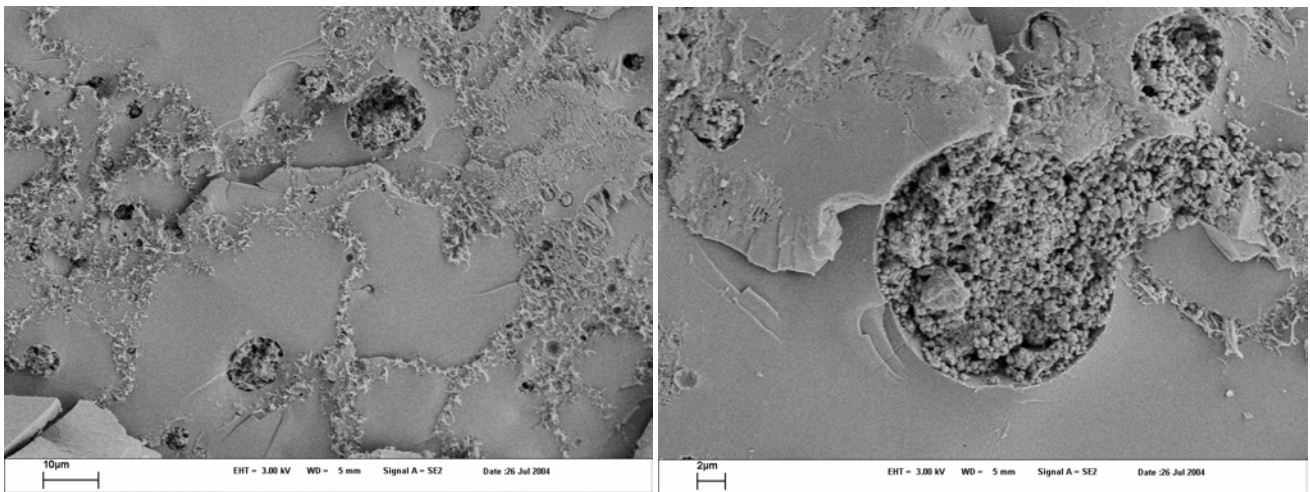


Abbildung 38: Cryo-SEM-Aufnahmen eines Kompositpolymerblocks. Es wurden mit KLE-Tensiden Wassertröpfchen in Styrol eingeschlossen. Man erkennt große Tröpfchen, in denen kleinere Polystyrolkugeln eingeschlossen sind. Dieser Zusatzeffekt wird auf die Wirkung der PEO-Blöcke des Tensids zurückgeführt, deren Hydrophilie mit steigender Temperatur abnimmt. Nach dem Abkühlen ermöglicht es eine photoinduzierte Emulsionspolymerisation von Styrol in den Komposit-Tröpfchen.

Einfluß der Polarität der kontinuierlichen Phase

Die Viskosität von Kraton-Gelen nimmt beim Übergang von rein aliphatischen Systemen zu etwas polarerer kontinuierlichen Phasen ab. Auch die Erweichungstemperatur der Gele sinkt mit steigender Polarität: von 130 bis 140 °C bei reinen Paraffinölen bis auf Raumtemperatur und noch weiter, so daß oft sogar bei Raumtemperatur kein festes Gel mehr gebildet werden kann. Grund dafür ist eine zunehmende Löslichkeit polarerer organischer Flüssigkeiten in den aromatischen Verknüpfungspunkten des Gelnetzwerks. Diese führt zu ihrer Aufweichung, so daß sie schon bei geringeren Scherkräften aufgebrochen werden können – die Viskosität des Gels nimmt ab. Eine systematische Veränderung der Polarität der kontinuierlichen Phase verspricht eine Optimierung der temperaturabhängigen Viskosität. Ziel dabei ist es, durch Abkühlen einer möglichst flüssigen Lösung bei 80 °C ein möglichst festes Gel bei Raumtemperatur zu erhalten.

Da alle Monomere durch ihre Doppelbindungen eine gewisse Grundpolarität aufweisen, wurden Versuche zur Polaritätsoptimierung auch mit nicht polarisierbaren, organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Eine systematische Veränderung des Mischungsverhältnisses unterschiedlicher Lösungsmittel ergab bei Einsatz von Isopar mit 35 %wt. Toluol einen starken Viskositätsumschlag

im gewünschten Temperaturbereich. Als Gelator wurden dazu 9 %wt. Kraton G-1654 bzgl. der kontinuierlichen Phase eingesetzt. Dieses Ergebnis zeigt, daß Kraton-Block-Copolymere eine hervorragend geeignete temperaturabhängige Viskositätsänderung haben können, wenn die Polarität des Lösungsmittels richtig gewählt wird. Sie scheinen somit in Kombination mit Monomeren geeigneter Polarität für technische Anwendungen außerordentlich gut geeignet zu sein.

4.4.1.3.2.2 Die Verwendung von Tetrastearylammoniumbromid

Die Festlegung eines Monomergels

Ein nahezu ideal geeignetes, temperaturabhängiges Viskositätsverhalten kann bei Verwendung eines erheblich teureren Organogelators beobachtet werden: Werden einer kontinuierlichen Styrolphase 2 bis 5 %wt. Tetrastearylammoniumbromid zugesetzt, so kann ein festes Gel erhalten werden^[142]. Eine optisch transparente Lösung von beinahe der Viskosität reinen Styrols erhält man bereits bei 70 °C, jedoch ist eine fünfminütige Erhitzung des Systems auf über 95 °C erforderlich, damit es nach langsamem Abkühlen ein festes Gel ausbilden kann. Die Emulgierungsschritte können bei Temperaturen unter 80 °C erfolgen, so daß ein übermäßiges Verdunsten des Wassers vermieden wird.

Durch Variation der Monomerphase konnte z. B. auch mit 2-Ethylhexylmethacrylat bei Verwendung von Tetrastearylammoniumbromid ein Gel hergestellt werden – mit einer dem Styrol vergleichbaren temperaturabhängigen Viskosität. Poly(2-Ethylhexylmethacrylat) hat eine niedrige Glasübergangstemperatur von -10 °C und kann dadurch bereits weit unter Raumtemperatur ein flexibles Polymer bilden. Dadurch können Kompositpolymere mit anderen Eigenschaften als denen von polystyrol-basierten Polymeren erzeugt werden, z. B. für den Einsatz als künstlicher Muskel. Im Folgenden wird die Herstellung eines 2-Ethylhexylmethacrylat-Kompositpolymers beschrieben.

Die Wahl eines passenden Tensids

Nach der Dispergierung einer Kochsalzlösung in dem beschriebenen System konnte bei Verwendung von Lubrizol U als Tensid keine Gelierung beobachtet werden. Lubrizol U ist ein Amin und enthält als hydrophobe Einheit Polyisobutylen-Blöcke^[129]. Durch Ausfällen der Gelatormoleküle verhindert es eine Gelierung der Monomerphase. Vermutlich stört Lubrizol U die Ausbildung des Gelnetzwerkes von Tetrastearylammoniumbromid durch eine Wechselwirkung der Polyisobutylen-Blöcke mit den Alkylgruppen. Die Bildung eines Gels bei Verwendung dieses Organogelators ist offensichtlich fragil bezüglich des eingesetzten Tensids.

Es muß somit ein Tensid gefunden werden, das einen hydrophoben Block enthält, der nicht mit dem Gelator wechselwirken kann. Besonders bietet sich dafür ein aromatischer Block an, z. B. ein Oligostyrolerivat. Als hydrophile Kopfgruppe kommen PEO-Blöcke nicht infrage, da sich ihre Hydrophilizität mit steigender Temperatur verschlechtert. Infolgedessen muß eine ionische Kopfgruppe gewählt werden.

Ein solches Tensid ist käuflich kaum erhältlich. Als geeignete Verbindung stellte sich jedoch eine durch anionische Polymerisation hergestellte Oligostyrol-Carbonsäure heraus, die im Hause hergestellt worden war. Carbonsäuren können im basischen Milieu deprotoniert werden. Wird also in der zu dispergierenden Phase durch Zugabe von Natriumhydroxid ein pH-Wert von 11

eingestellt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß durch Deprotonierung im Miniemulgierungsprozess ein Oligostyroltensid mit ionischer Kopfgruppe erzeugt wird.

Experimentelle Ergebnisse

Die Miniemulgierung des beschriebenen Systems erfolgte problemlos bei einer Maximaltemperatur von 78 °C. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte über eine halbe Stunde in einem Ölbad. Wie erhofft bildete sich das feste Gel einer Miniemulsion aus. Dieses wurde dann durch Photopolymerisation mit Irgacure 819 zum Polymer umgesetzt. Dabei trat keine Synärese auf, wie sie in den Versuchen mit durch Kraton geliertem Laurylmethacrylat beobachtet worden war. In diesen Versuchen wurde mit 2-Ethylhexylmethacrylat ein verzweigtes Monomer eingesetzt. Verzweigte Ketten sind allgemein bessere Lösungsmittel als unverzweigte. Dadurch – und gegebenenfalls durch die Wahl des anderen Gelators – kommt es in diesen Versuchen nicht zu Depletion-Effekten, die eine Gelkontraktion bewirken.

Ein Gefrierbruch des Polymers wurde elektronenmikroskopisch untersucht (Cryo-SEM). Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse. Da das in den Einschlüssen enthaltene Wasser unter den Bedingungen der Elektronenmikroskopie verdampft ist, erscheinen die Tröpfchen des Kompositpolymers als Löcher. Diese konnten bis zur elektronenmikroskopischen Untersuchung nicht kollabieren, da zum einen ein vernetztes Poly(2-Ethylhexylmethacrylat) vorliegt und zum anderen seine Glasübergangstemperatur in der Folge des Gefrierbruchs nicht überschritten wurde. Als Vernetzer wurde wie in allen hier beschriebenen Versuchen m-Diisopropenylbenzol eingesetzt, da er das Gelierungsverhalten des Systems nicht beeinflusst.

Alle Einschlüsse sind kleiner als 1 µm. Die Größe der Einschlüsse liegt dennoch etwas über der Größe üblicher Miniemulsionströpfchen. Dies kann durch die noch nicht abgeschlossene Optimierung des Tensids und seiner Konzentration erklärt werden, wodurch bereits während des Miniemulgierungsschrittes nicht die Stabilisierung der üblichen Tröpfchendurchmesser von unter 200 nm möglich war.

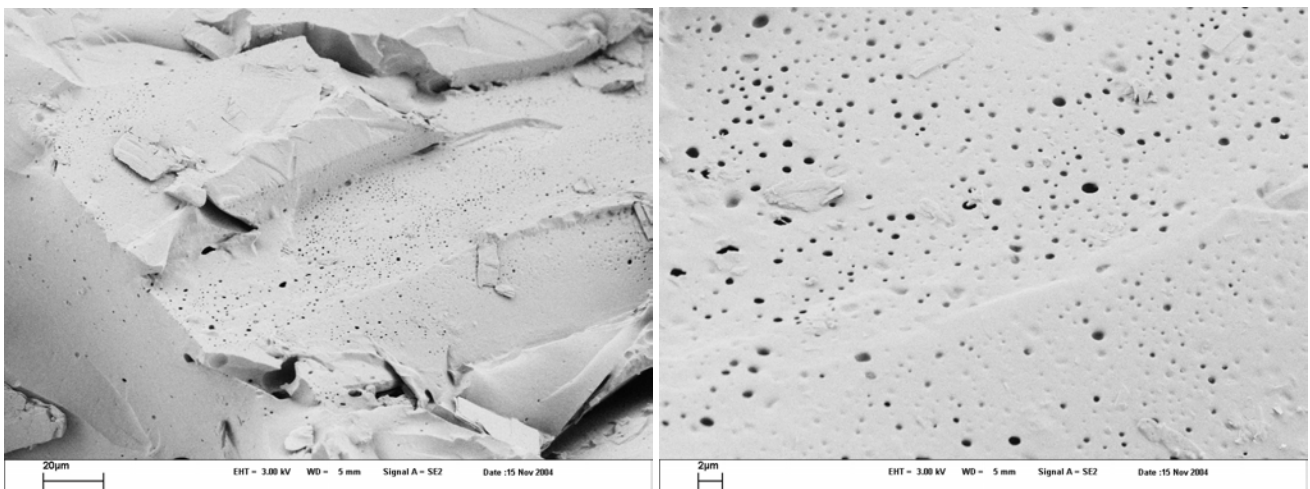


Abbildung 39: Cryo-SEM-Aufnahmen eines Kompositpolymerblocks mit Wassereinschlüssen. Es handelt sich um den Gefrierbruch eines mit m-Diisopropenylbenzol vernetzten Poly-2-Ethylhexylmethacrylats, das durch Miniemulgierung einer Kochsalzlösung und anschließende Photopolymerisation der gelierten, kontinuierlichen Monomerphase erzeugt wurde. Die geringe Größe der Einschlüsse ist deutlich erkennbar.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es erstmals möglich war, ein Kompositpolymer herzustellen, in dem Wassertröpfchen von deutlich weniger als 1 µm Durchmesser fein verteilt sind. Der Ansatz, durch Immobilisierung der dispersen Phase in einem Gelnetzwerk die bei Kettenpolymerisationsreaktionen übliche Phasenseparation zu verhindern, ist konkret für 2-Ethylhexylmethacrylat nachgewiesen worden und kann auch bei Verwendung anderer Monomere ausgeführt werden. Industriell interessant ist der Einsatz von preiswerten Kraton-Organogelatoren. Damit könnten dann nicht nur Polymere zur Verwendung als künstlicher Muskel sondern auch für den Einsatz in der Baustoffindustrie (Brandschutz, Klimatisierung von Räumen durch die große Wärmekapazität der dispersen Phase) erzeugt werden.

4.4.1.4 Die besondere Herausforderung der Herstellung von Kompositpolymeren mit Wassereinschlüssen

Der Einschluß von Wassertröpfchen in einer festen Matrix gehört zu den anspruchsvollsten Projekten im Bereich der Entwicklung neuer Kompositmaterialien. Grund dafür ist sowohl die große Reaktivität zahlreicher gut geeigneter Monomere mit Wasser als auch das Vorhandensein einer hydrophilen Phase im System, welche den Einsatz ganzer Gruppen von Hilfssubstanzen ausschließt. Dabei bestehen folgende konkrete Probleme:

- Das Sol-Gel-Verfahren ist nur schwer einsetzbar, weil es üblicherweise auf einer Kondensationsreaktion wasserempfindlicher Metall-Alkoxide beruht. Gegenwärtig wird auf diesem Gebiet intensive Forschung betrieben.
- Stufenreaktionen mit Polyurethanen sind nicht möglich: In der Polyurethanherstellung reagiert das Wasser der Miniemulsionströpfchen gemäß der „foaming“-Reaktion selbst mit hydrophoben Isocyanaten, was ein Aufschäumen des Produkts zur Folge hat.
- Polykondensationen dürften ebenfalls nicht möglich sein: Das Wasser verschiebt hierbei das chemische Gleichgewicht zum Monomeren.

Dadurch bleiben nur noch schlechter geeignete Kettenreaktionsmechanismen wie die radikalische Polymerisation übrig. Diese führen zu Problemen der Phasenseparation, wenn keine Hilfssubstanzen zur Gelierung der kontinuierlichen Phase eingesetzt werden. Doch auch hier schränkt Wasser die Lösungsmöglichkeiten ein:

- Wegen des Siedepunktes von Wasser bei 100 °C muß das System in einem Temperaturbereich von 80 °C bis möglichst Raumtemperatur von einer niederviskosen Lösung zu einem festen Gel umschlagen.
- Gelatoren, deren Verknüpfungspunkte durch eine hydrophob-hydrophile Phasenseparation hervorgerufen werden, können in Gegenwart wässriger Miniemulsionströpfchen nicht angewendet werden.
- Gleichzeitig dürfen keine spezifischen Gelatorwechselwirkungen mit dem Tensid (Gelatorfällung) oder dem sich bildenden Polymer (Gelkontraktion) auftreten.

Soll die kontinuierliche Monomerphase während der Polymerisation als festes Gel vorliegen, so kommt als mögliches Initiatorsystem nur die Photopolymerisation infrage.

4.4.1.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die Herstellung des ersten Kompositpolymers mit submikrometergroßen Einschlüssen einer wässrigen Kochsalzlösung beschrieben. Dazu wurde zunächst eine w/o-Miniemulsion hergestellt, bei der ein Monomer als kontinuierliche Phase eingesetzt wurde. Dieses wurde mit Hilfe einer radikalischen Polymerisation zum Polymer umgesetzt. Um die dabei üblicherweise auftretende Phasenseparation der dispersen Wasserphase zu verhindern, wurde die kontinuierliche Monomerphase vor der Polymerisation geliert. Zum Reaktionsstart wurde ein Photoinitiator verwendet, der durch Bestrahlung mit Licht auch bei den niedrigen Temperaturen Radikale freisetzen kann, bei denen ein festes Gel vorliegt. Für die Wahl des Gelators waren die Verwendbarkeit in Gegenwart von Wasser sowie der Temperaturbereich und die Stärke seiner Viskositätsänderung ausschlaggebend.

Anwendungsmöglichkeiten solcher Kompositpolymere sind künstliche, expandierende Muskeln, die resonante Absorption von Mikrowellen- und Radarstrahlung (z. B. für Tarnkappenflugzeuge), die Verwendung als Wirkstoffdepot in der Pharmazie und Medizin (dort wird eine sehr gleichmäßige Wirkstofffreisetzung erwartet, wenn biologisch abbaubare Polymeren eingesetzt werden) sowie der Einsatz in der Baustoffindustrie (Brandschutz, Wohnklimaverbesserung). Als generelles Konzept der Kompositpolymerherstellung können so auch Feststoff-Einschlüsse immobilisiert und beispielsweise kratzfeste Lacke und Beschichtungen hergestellt werden.

4.5 Ein neues Modell zur Beschreibung der Bifurkation in Miniemulsionen

Für das Verständnis vieler Ergebnisse der im nächsten Abschnitt beschriebenen „Polymerisation von miniemulgierten TiO₂-Suspensionen“ sowie neuer an hexadecan-stabilisierten Styrolminiemulsionen gemachter Beobachtungen sind eingehende Betrachtungen der Stabilität von Miniemulsionen erforderlich. Sie werden in diesem Abschnitt beschrieben und anhand eines neuen Modells erläutert, das einen häufig auftretenden Effekt in nicht perfekt stabilisierten Miniemulsionen erklären kann: Die Bifurkation in zwei verschiedene Partikelgrößen.

4.5.1 Ein neues Bild von hexadecanstabilisierten Styrolminiemulsionen

4.5.1.1 Die Entdeckung großer Tropfen in Standard-Miniemulsionen

In der vielfach in der Literatur beschriebenen Standardrezeptur^[8, 50, 51] für Styrol-in-Wasser-Miniemulsionen wird SDS zur elektrostatischen Stabilisierung der Styroltröpfchen gegen die Koaleszenz eingesetzt; die Tröpfchen enthalten im Monomer gelöstes Hexadecan als sog. Ultrahydrophob zur osmotischen Stabilisierung gegen die Ostwaldreifung. Diese Systeme sind die Grundlage sowohl für die in der Surviving Radical Polymerization eingesetzten Miniemulsionen als auch für die im nächsten Projekt verwendeten miniemulgierten Titandioxid-Suspensionen. Sie wurden daher eingehend als Blindproben untersucht. Werden solche Miniemulsionen noch vor ihrer Polymerisation unter dem Lichtmikroskop betrachtet, so fallen große Tröpfchen mit 1-5 µm Durchmesser auf (siehe Abbildung 40 a.)). Diese dürften der Theorie nach gar nicht enthalten sein – und sie werden tatsächlich nicht mit der dynamischen Lichtstreuung nachgewiesen, die nur die ca. 100 nm kleinen Tröpfchen detektiert, da die größeren durch Flotation nicht in dem für die Analyse genutzten Küvettenbereich enthalten sind. In der Elektronenmikroskopie können nur die polymerisierten Latizes beobachtet werden, von denen üblicherweise die geringen Mengen an Koagulum abfiltriert werden, die maßgeblich aus den in der Miniemulsion enthaltenen großen Tröpfchen bestehen. Letztere können aus dem gleichen Grund in den polymerisierten Latizes auch mit der dynamischen Lichtstreuung nicht nachgewiesen werden. Es ist somit verständlich, daß die großen Tröpfchen bisher nicht beschrieben worden sind. Nach zahlreichen Versuchen in Golm und Ulm, in denen jeder Parameter der Miniemulsionsherstellung variiert wurde, kann festgestellt werden, daß in allen hexadecanstabilisierten Styrolminiemulsionen immer auch große Tröpfchen enthalten sind.

Um zu verhindern, daß die großen Tröpfchen bei der Polymerisation als Koagulum ausfallen und nicht detektiert werden können, wurde einer Miniemulsion Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Schutzkolloid zugesetzt. So war es möglich, die Population der großen Partikel auch elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Gleichzeitig konnte so nachgewiesen werden, daß auch für große Tröpfchen das Modell der 1:1-Umwandlung von Monomertröpfchen zu Latexpartikeln in der Miniemulsionspolymerisation gilt.

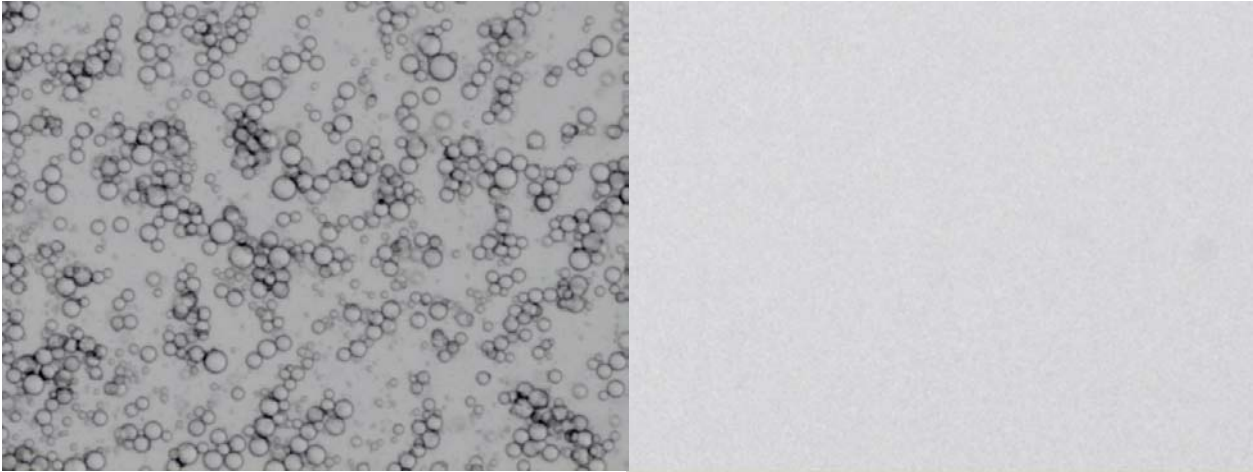


Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahmen von zwei Styrol-Miniemulsion, die sich nur in ihrem Ultrahydrophob unterscheiden (beide in 20facher Vergrößerung): (links) stabilisiert mit 250 mg Hexadecan und 74 mg SDS; (rechts) stabilisiert mit 500 mg o-Terphenyl und 74 mg SDS.

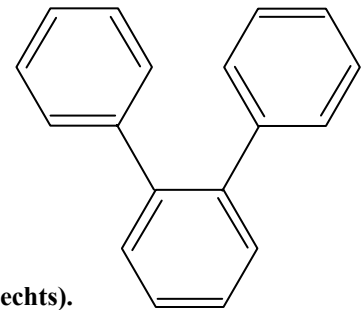
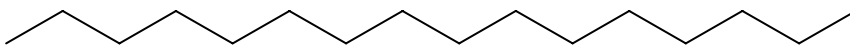


Abbildung 41: Strukturformeln von Hexadecan (links) und von o-Terphenyl (rechts).

4.5.1.2 Mangelhafte Stabilisierung von Standardminiemulsionen

Die Tatsache, daß neben unzähligen kleinen Tröpfchen von ungefähr 100 nm Durchmesser noch eine zweite, unter dem Lichtmikroskop sichtbare Population existiert deutet auf eine bei der Standardrezeptur für reine Styrolminiemulsionen⁵⁰ nicht ganz ausreichende Stabilisierung des Systems hin. Die Hypothese, daß die Ultraschallprozedur dem System nicht ausreichend Energie zuführt, um Partikelgrößen von 100 nm zu erzeugen ist nicht haltbar: Es werden tatsächlich viele Partikel dieser Größe gebildet – daher müssen die Scherkräfte die dafür erforderliche Grenzflächenarbeit leisten können. Zudem kann keine Verringerung des Anteils großer Tröpfchen durch längere Schallzeiten erreicht werden, darin stimmen die Experimente mit den in der Literatur beschriebenen überein^[8]. Daher kann auch nicht eine schlechte Verteilung der Scherkräfte in der Miniemulsion für das Auftreten großer Tröpfchen verantwortlich sein.

Wenn die nach der Standardrezeptur erzeugten Miniemulsionen inhärent instabil sind, so kann dies nur durch eine mangelhafte Stabilisierung gegen Koaleszenz (1) oder gegen die Ostwaldreifung (2) erklärt werden. (1) Die Stabilisierung gegen Koaleszenz kann durch Zugabe von mehr SDS und damit eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte verbessert werden. Zwar sinkt die durchschnittliche Tröpfchengröße der kleinen Population nach Messungen mit der dynamischen Lichtstreuung mit größerer SDS-Konzentration^[8], aber auch bei weiterer Erhöhung der SDS-Konzentration bleibt eine lichtmikroskopisch sichtbare große Tröpfchenpopulation erhalten⁵¹. Demzufolge muß die Stabilisierung gegen Ostwaldreifung (2) durch Hexadecan unzureichend sein.

⁵⁰ Anmerkung: Üblicherweise werden 250 mg Hexadecan auf 30 g Miniemulsion zugegeben.

⁵¹ Anmerkung: Bei sehr hohen Konzentrationen an SDS bildet sich eine Mikroemulsion.

Nur so kann auch erklärt werden, daß die große Tröpfchenpopulation eine erstaunlich enge Partikelgrößenverteilung aufweist, anstatt – wie für das Produkt einer unkontrollierten Koaleszenz typisch - breite Größenverteilungen zu zeigen. Und nur so kann die überaus gute Stabilität der Standard-Miniemulsionen erklärt werden, die sogar nach Stunden noch kein Anzeichen der Phasenseparation zeigen. Dies wäre keinesfalls mit einem sehr schnellen Koaleszenzprozess unmittelbar nach der Ultraschallprozedur zu erklären, der dann aber unverhofft nach der Bildung einer kleinen Zahl wenige Mikrometer großer Partikel abbrechen müsste.

Für eine mangelhafte Stabilisierung der Miniemulsion kommt eine Reihe möglicher Ursachen infrage: Prinzipiell können dazu (1) eine chemische Unverträglichkeit des Ultrahydrophobs mit Styrol, (2) eine zu kleine osmotische Aktivität, eine ungünstige Verteilung des Ultrahydrophobs (3) innerhalb der Tröpfchen und (4) auf die Tröpfchen, aber auch (5) chemische Reaktionen führen. Gerade der letzte Fall (5) erscheint für hexadecan-stabilisierte Styrol-Miniemulsionen unwahrscheinlich. Geht man von einer idealen Homogenisierung des Systems durch Ultraschall aus, so trifft auch Fall (4) für das betrachtete System nicht zu. Fall (1) kommt als Ursache für Fall (2) und (3) infrage.

Demnach muß die Verträglichkeit des Ultrahydrophobs mit Styrol verbessert werden, um wirklich perfekte Miniemulsionen erhalten, die gleichmäßig kleine Tröpfchendurchmesser von 100 nm haben. Dieser Ansatz erscheint besonders sinnvoll, da durch Zugabe von großen Hexadecan-Konzentrationen das Ultrahydrophob nicht mehr mit Polystyrol mischbar ist und seinerseits phasensepariert – ein Effekt, der sogar für die Bildung von Nanokapseln ausgenutzt wurde^[145]. Für eine verbesserte Stabilisierung muß somit ein Ultrahydrophob gewählt werden, das besser in Styrol löslich, aber dennoch völlig unlöslich im Wasser sein muß. Im Folgenden werden die nach diesem Ansatz gemachten experimentellen Ergebnisse beschrieben, bevor ein Modell zu den Beobachtungen vorgestellt wird.

4.5.2 Änderung des Ultrahydrophobs – Miniemulsionen in verbesserter Qualität

4.5.2.1 Verbesserung der Stabilisierung mit Hilfe von o-Terphenyl als Ultrahydrophob

Eine vielfach in der Literatur als in jedem Verhältnis mit im Styrol löslich beschriebene und überaus hydrophobe Substanz ist o-Terphenyl (oTp), dessen Strukturformel in Abbildung 41 (rechts) abgebildet ist. Man erkennt den rein aromatischen Charakter, der eine aliphatisch-aromatische Unverträglichkeit mit Styrol nicht erlaubt, wie sie für Hexadecan erwartet werden muß – auch nicht während einer Polymerisation. Wird eine Miniemulsion unter ansonsten identischen Bedingungen mit oTp statt mit Hexadecan hergestellt, so ergibt sich das in Abbildung 40 (rechts) dargestellte Bild. Die Vergrößerung stimmt mit der in Abbildung 40 (links) überein, die das Vergleichsexperiment mit Hexadecan darstellt. Man sieht deutlich, daß oTp in der Lage ist, die Bildung großer Tröpfchen in Miniemulsionen zu verhindern.

4.5.2.2 Optimierung der o-Terphenylkonzentration in Styrolminiemulsionen

Der Zusatz von Hilfsreagenzien verursacht in jeder Reaktion stets zusätzliche Kosten, die durch ihren Preis und durch ihre oftmals erforderliche Entfernung aus dem Produkt verursacht werden. Für direkte Miniemulsionen muß eine Mindestmenge des Ultrahydrophobs eingesetzt werden, um die Ostwaldreifung zu unterdrücken, die Zugabe weiteren Ultrahydrophobs verbessert jedoch die Stabilität des Systems nicht. Daher soll die minimale, für die Stabilisierung erforderliche Menge an oTp ermittelt werden. In Tabelle 12 sind dazu die Partikeldurchmesser von Polystyrol-Latizes zusammengefasst, die aus Miniemulsionen mit unterschiedlichen oTp-Gehalten hergestellt worden sind. Da nach den lichtmikroskopischen Aufnahmen (z. B. Abbildung 40) in keiner der oTp-stabilisierten Miniemulsionen große Tröpfchen enthalten sind, sind auch in den polymerisierten Latexprouben alle im Emulgierungsschritt erzeugten Partikel noch dispergiert. Dies zeigt auch die annähernd vollständige Abwesenheit eines Koagulums. Daher sind die mit der Lichtstreuung ermittelten Durchmesser der Latexpartikel auch für ihre Vorläufer, die Miniemulsionspartikel, repräsentativ⁵². Während bei Verwendung von 250 mg oTp pro Ansatz von 6 g Styrol in 24 g Wasser eine trimodale Tröpfchengrößenverteilung laut dynamischer Lichtstreuung auf eine Ostwaldreifung des Systems hindeutet, liegen einheitliche Teilchendurchmesser bei Zugabe von 500 mg bzw. 1000 mg oTp vor. Demnach ist eine erfolgreiche Stabilisierung ab 500 mg oTp möglich, der Einsatz von 1000 mg jedoch nicht nötig – 500 mg oTp scheint eine sinnvolle Menge für die Herstellung von Standard-Miniemulsionen zu sein. Diese Optimierung der Konzentration lag auch den mit oTp ausgeführten Versuchen bei der Polymerisation mit überlebenden Radikalen zugrunde, für die eine einheitlich kleine Teilchengrößenverteilung ebenso wünschenswert ist wie bei der im letzten Abschnitt der Arbeit beschriebenen Herstellung von Kompositlatizes.

Name	Menge an oTp [mg]	Teilchendurchmesser [nm]
oTp-250	250	8; 60; 260
oTp-500	500	111,5
oTp-1000	1000	126

Tabelle 12: Untersuchungen von Polystyrolatizes aus Miniemulsionen mit unterschiedlichem oTp-Gehalt. Man erkennt, daß die osmotische Stabilisierung bei 250 mg oTp nicht ausreichend ist und 500 mg einer optimierten Menge entsprechen. Die etwas größeren Durchmesser bei 1000 mg als bei 500 mg oTp werden auf die größere Grenzflächenspannung zurückgeführt. Die Ergebnisse wurden durch dynamische Rückstreuung erhalten. Die Gesamtmenge an disperse Phase (Styrol + oTp) war stets 6,25 g in jeder Emulsion, es wurden 24 g H₂O und 74 mg SDS eingesetzt.

4.5.3 Das Modell der Bifurkation durch Ostwaldreifung

4.5.3.1 Der Vergleich von Hexadecan und o-Terphenyl

Es stellt sich die Frage, wodurch die oben beschriebene Ostwaldreifung aufgrund mangelhafter Stabilisierung durch Hexadecan zur Bildung von zwei Tröpfchenpopulationen deutlich unterschiedlicher Größe, zur sog. Bifurkation führt. Zunächst fällt auf, daß die Molekulargewichte

⁵² *Anmerkung:* Auch Lichtstreuversuche der unpolymersierten Miniemulsionen zeigen die gleichen Teilchendurchmesser.

von Hexadecan und oTp (226 g / mol und 230 g / mol) fast gleich sind. Infolgedessen können die mit 250 mg Ultrahydrophob stabilisierten Miniemulsionen auch nach der für die osmotische Stabilisierung entscheidenden Teilchenzahl des Ultrahydrophobs gut verglichen werden. Die Tatsache, daß die Ansätze mit 250 mg Hexadecan unter dem Mikroskop große Tröpfchen aufweisen, während dies bei mit 250 mg oTp nicht der Fall ist, kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Die osmotische Aktivität von Hexadecan in Styrol reicht nicht aus, um das System osmotisch zu stabilisieren. Der Aktivitätskoeffizient von Hexadecan dürfte durch seine nicht ideale Löslichkeit in aromatischem Styrol deutlich kleiner sein als der von oTp. Daher wird für eine gleiche Menge an Hexadecan ein kleinerer osmotischer Druck erwartet als für oTp – und dadurch eine schlechtere Stabilisierung des Systems gegen die Ostwaldreifung. Da auch mit 250 mg oTp keine vollständig ausreichende osmotische Stabilisierung bewirkt werden konnte (siehe Tabelle 12), kann eine solche für die gleiche Menge weniger aktiven Hexadecans erst recht nicht erwartet werden.
2. Das Hexadecan ist ungünstig innerhalb der Tröpfchen verteilt. Sind Lösungen von Hexadecan in Styrol als Miniemulsionströpfchen dispergiert, so kann die Nanostrukturierung die Aktivität des Ultrahydrophobs stark beeinflussen. Insbesondere wird durch Wechselwirkungen des Hexadecans mit den aliphatischen Lauryl-Gruppen des SDS eine Hexadecananreicherung an den Grenzflächen erwartet, die einen Einfluß auf die Stabilität der Emulsion haben kann.

4.5.3.2 Grundlegende Betrachtungen zur Ostwaldreifung

Es bleibt die Frage, wie ein System mit zwei unterschiedlichen Tröpfchengrößen überhaupt stabil sein kann. Dazu sollen nur thermodynamische Gleichgewichtszustände und keine kinetischen Effekte betrachtet werden: Nach der Ultraschallbehandlung erreichen die Tröpfchen wegen ihrer geringen Größe und ihrer erheblichen Laplace-Drücke innerhalb sehr kurzer Zeit durch Ostwaldreifung ihre neue, stabile Größenverteilung. Dadurch ist das Wachstum der Tröpfchen zum Zeitpunkt der mikroskopischen Untersuchung bereits abgeschlossen⁵³.

Im Grundlagenteil wurde dargestellt, daß die Zugabe eines Ultrahydrophobs zur Stabilisierung von Miniemulsionen einen osmotischen Druck zur Folge hat, der dem Laplace-Druck kleiner Tröpfchen entgegenwirkt. Die Druckbetrachtung lässt sich veranschaulichen, wenn man den Laplace Druck als eine von außen auf die Grenzfläche eines Tröpfchens wirkende Kraft und den osmotischen Druck als eine von innen dagegenwirkende Kraft betrachtet⁵⁴. Der Differenzdruck ist die Netto-Kraft, die auf die Grenzfläche der Tröpfchen wirkt. Der Theorie der Miniemulsionen zufolge müssen alle in einer Miniemulsion enthaltenen Tröpfchen die gleiche Differenz von Laplace-Druck und

⁵³ *Anmerkung:* Meßbar ist die nach der Ultraschallprozedur erhaltene Tröpfchengröße nur, wenn die Partikel sich zwischen Erzeugung und Messung nicht mehr verändern, also ausreichend osmotisch stabilisiert sind. Dies ist für oTp-stabilisierte Miniemulsionen mit 500 mg bzw. mit 1000 mg Ultrahydrophob der Fall, wie aus den in Tabelle 12 dargestellten Versuchen hervorgeht. Durch die in allen Versuchen angewendete Ultraschallprozedur (90 % Amplitude eines Branson Sonifier 450) werden in einem System von 6 g Styrol in 24 g Wasser mit 74 mg SDS Tröpfchen mit Durchmessern von etwas über 100 nm erzeugt.

⁵⁴ *Anmerkung:* Dabei ist der Laplace Druck deutlich größer als der osmotische Druck [50] (M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689.).

osmotischem Druck haben (Stabilitätskriterium der Miniemulsion)⁵⁵. Nur in diesem Fall ist die Energie der Tröpfchen gleich groß und sie sind gegen die Reifung stabil. Damit eine Miniemulsion mit bimodaler Tröpfchengrößenverteilung stabil gegen die weitere Reifung sein kann⁵⁶, muß dieses Kriterium auch für die Tröpfchen unterschiedlicher Größe erfüllt sein, wie sie in zahlreichen Experimenten beobachtet wurden. Im Folgenden wird zum Verständnis der Bifurkation ein neues Modell der Miniemulsionsstabilität dargestellt⁵⁷.

4.5.3.3 Die Potentialkurve

Werden durch eine Ultraschallprozedur Tröpfchen idealisiert einheitlicher Größe erzeugt, so haben sie einen bestimmten Differenzdruck. In einem idealen System können Miniemulsionströpfchen nur durch Aufnahme bzw. Abgabe von Styrol wachsen bzw. schrumpfen. Dabei verändert sich sowohl ihr Radius als auch ihre Zusammensetzung und damit auch der Laplace-Druck und der osmotische Druck. Der Differenzdruck kann als die Differenz berechnet werden aus einem positiven Term, der den vom reziproken Radius (r^{-1}) abhängigen Laplace-Druck repräsentiert, und einem negativen Term, der den vom reziproken Kubikradius (r^{-3}) abhängigen osmotischen Druck repräsentiert⁵⁸:

Laplace-Druck:
$$P_K = \frac{2\sigma}{r} \propto \frac{a}{r}$$

Osmotischer Druck:
$$\Pi = \frac{n^* RT}{\frac{4}{3}\pi^* r^3} \propto \frac{b}{r^3}$$

Gesamtdruck auf die Tröpfchengrenzfläche:
$$\Delta P = P_K - \Pi = \frac{2\sigma}{r} - \frac{n^* RT}{\frac{4}{3}\pi^* r^3} \propto \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3}$$

Dabei sind P_K der Laplace-Druck, Π der osmotische Druck, ΔP der Gesamtdruck eines osmotisch stabilisierten Tröpfchens (dieser ist auch in der Potentialkurve aufgetragen), r der Radius, σ die Grenzflächenspannung, n die Zahl der Moleküle des Ultrahydrophobes, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur. a und b sind Konstanten für die vereinfachte Formulierung. \propto kennzeichnet die Proportionalität.

Grundlage für Stabilitätsbetrachtungen bei der Reifung von Miniemulsionen stellen die in Abbildung 42 dargestellten Potentialkurven von Styrol-Miniemulsionen dar, die mit unterschiedlichen Mengen Ultrahydrophob stabilisiert wurden. Zu ihrer Berechnung wurde die oben dargestellte Formel zur Berechnung des Differenzdrucks (= des Gesamtdrucks ΔP) verwendet. Aus einer Potentialkurve kann man entnehmen, welche Tröpfchengrößen den gleichen Differenzdruck haben und somit nach einer Reifung, die bei einem einheitlichen Ausgangsradius beginnt, in einer

⁵⁵ *Anmerkung:* Diese Differenz wird im Folgenden kurz als Differenzdruck bezeichnet und entspricht dem chemischen Potential in einer anderen Betrachtungsweise. Beide Betrachtungsweisen ergeben in den Berechnungen qualitativ die gleichen Ergebnisse. Zwar erscheint die Verwendung des chemischen Potentials thermodynamisch präziser, soll aber wegen der schlechteren Anschaulichkeit für die Beschreibung nicht weiter verwendet werden.

⁵⁶ *Anmerkung:* Tröpfchen beider Populationen sind sowieso durch die SDS-Adsorptionsschicht gegen Koaleszenz stabilisiert.

⁵⁷ *Anmerkung:* Kabalnov [146] (A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, E. D. Shchukin, *Colloids and Surfaces* **1987**, 24, 19.) und Tauer [147] (K. Tauer, *Polymer - im Druck*, online verfügbar seit 13.12.2004 **2004**.) haben grundlegende Arbeiten zur Miniemulsionsstabilität geschrieben. Hier wird eine zusätzliche Stabilitätsbedingung zu dem von ihnen beschriebenen Stabilitätskriterium vorgestellt.

⁵⁸ *Anmerkung:* Der osmotische Druck wirkt dem Laplace-Druck entgegen und erhält deshalb ein negatives Vorzeichen.

Miniemulsion gleichzeitig stabil sind⁵⁹: Für die Berechnung der Punkte auf den dargestellten Potentialkurven wurde angenommen, daß ein Tröpfchen zu Beginn einen Radius von 50 nm hat⁶⁰ und die Zahl an Ultrahydrophobmolekülen enthält, die ihm nach der Miniemulsionsrezeptur bei statistisch idealer Verteilung zusteht. Die Zahl der Ultrahydrophobmoleküle im Tröpfchen bleibt über den Verlauf der Reifung konstant, da für sie eine ideale Unlöslichkeit in der kontinuierlichen Phase angenommen wird⁶¹. Daraus folgt, daß ein Tröpfchen im Reifungsprozeß nur durch Aufnahme von zusätzlichem Styrol wachsen bzw. durch die Abgabe von Styrol schrumpfen kann. Die im Folgenden dargestellten Potentialkurven (siehe Abbildung 42 ff.) sind für eine konstante Zahl der Ultrahydrophobmoleküle pro Tröpfchen berechnet, nicht für eine konstante Ultrahydrophobkonzentration. Strenggenommen gelten sie nur für die Reifung eines Einzeltröpfchens in einem realen System.

Das System strebt stets einen Zustand an, in dem die Summe der Differenzdrücke aller Tröpfchen eines Ensembles (der Miniemulsion) – und somit die Grenzflächenenergie – minimiert wird. Die treibende Kraft für die Ostwaldreifung ist dem Gradienten des Differenzdrucks proportional. Eine Ostwaldreifung wird so lange ablaufen bis in allen Tröpfchen der gleiche Differenzdruck eingestellt ist.

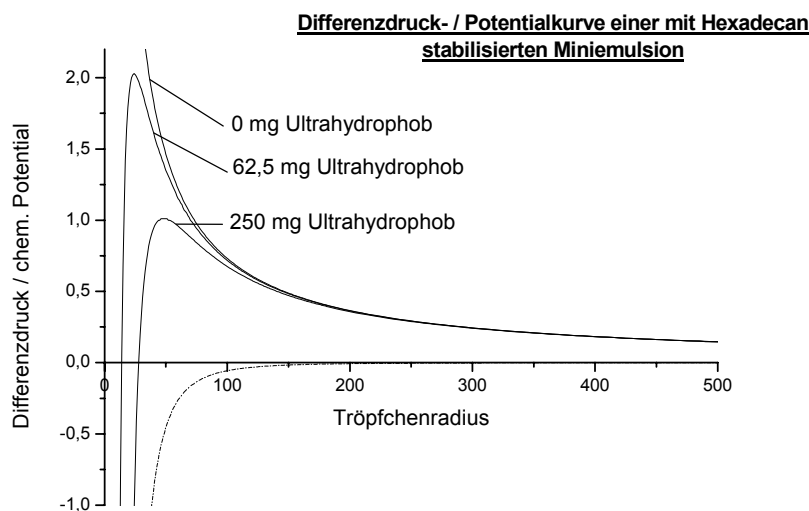


Abbildung 42: Berechnete Potentialkurven von drei Styrol-Miniemulsionen: ohne Ultrahydrophob, mit 62,5 mg und mit 250 mg Ultrahydrophob pro Ansatz von 6 g Styrol auf 24 g Wasser. Als Ausgangsradius der Tröpfchen wurden in allen Fällen 50 nm festgesetzt. Es ist die Differenz aus Laplace-Druck und osmotischem Druck bzw. das chemische Potential über dem Tröpfchenradius aufgetragen⁶². Strichpunktiert ist der Einfluß des osmotischen Stabilisierungsterms dargestellt.

⁵⁹ *Anmerkung:* Durch das Vorhandensein eines Ultrahydrophobs bleibt die Gesamt-Tröpfchenzahl der betrachteten Miniemulsion im Verlauf der Reifung konstant. (Koaleszenz sei in der gesamten Betrachtung ausgeschlossen.) Lediglich die Verteilung des Styrols auf die Tröpfchen wird durch eine Ostwaldreifung verändert.

⁶⁰ *Anmerkung:* Dieser Wert ist für die betrachteten Miniemulsionen typisch.

⁶¹ *Anmerkung:* In guter Näherung gilt dieser Fall bei Verwendung von oTp.

⁶² *Anmerkung:* Die Kurvenform der osmotisch stabilisierten Systeme erinnert irreführend an das Lennard-Jones-Potential, bei dem der Extremwert ein Energieminimum kennzeichnet. Hier liegt jedoch ein Energiemaximum vor: Je größer der Differenzdruck ist, umso weiter ist ein Tröpfchen vom Zustand des globalen Energieminimums und damit vom stabilsten thermodynamischen Gleichgewichtszustand entfernt, bei dem vollständiger Druckausgleich an den Grenzflächen der Tröpfchen herrscht (Differenzdruck $\Delta P = 0$). Das System strebt jedoch diesen energetisch günstigen

Die Potentialkurve enthält einen Extremwert (ein Maximum des Differenzdrucks) und einen Wendepunkt. In der Thermodynamik haben Wendepunkte stets eine besondere Bedeutung für die Stabilität. Es ist wahrscheinlich, daß sich in Folge der Ultraschallprozedur stets Miniemulsionströpfchen nahe dem Wendepunkt der für sie (während der Ultraschallprozedur) geltenden Potentialkurve bilden⁶³. Dieser Punkt liegt in der Nähe des Maximums der Potentialkurve und ist durch einen hohen Energiegehalt gekennzeichnet. Landfester und Antonietti sprechen daher von einer kritischen Stabilisierung der Miniemulsionen^[50, 148]. Bereits kleine Änderungen in der Miniemulsionen können dem System die Möglichkeit geben, durch Reifung in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. Ein solcher Zustand kann eine vollständige Phasenseparation sein, unter bestimmten Bedingungen wird die Reifung aber auch nur bis zur Entstehung von zwei Sorten von Miniemulsionströpfchen unterschiedlicher Größe ablaufen und zum Ende kommen, wie weiter unten beschrieben wird.

Tröpfchen mit größeren Ultrahydrophobmengen zeigen einen flacheren Verlauf der zugehörigen Potentialkurven. Das verdeutlicht die Wirkung der osmotischen Stabilisierung: Da der Gradient des Differenzdrucks in diesen Kurven geringer ist, ist auch die treibende Kraft der Ostwaldreifung für osmotisch gut stabilisierte Systeme schwächer, sie sind stabiler gegen Reifungsprozesse.

4.5.3.4 Das Verhalten unstabiler Systeme

Betrachtet man eine Miniemulsion, die kein Ultrahydrophob enthält, so berechnet sich ihre Potentialkurve ausschließlich nach dem Laplace-Term (siehe Abbildung 42, 0 mg Ultrahydrophob). Um die Gesamt-Grenzflächenenergie des Systems zu vermindern, werden kleinere Tröpfchen zugunsten der größeren durch Ostwaldreifung schrumpfen.

Im Prinzip wäre eine wirklich ideale Miniemulsion nach Größe und Zusammensetzung identischer Tröpfchen auch ohne osmotische Stabilisierung stabil, da alle Tröpfchen den gleichen Differenzdruck hätten. Aber in realen Systemen liegen auch bei einer fast ideal einheitlichen Tröpfchengrößenverteilung geringste Abweichungen in der Tröpfchengröße oder der Ultrahydrophobkonzentration vor. Dadurch kommt es zur Reifung und zur Bildung von zwei instabilen Tröpfchengrößen, von denen die eine kleiner und die andere größer ist als die Ausgangsgröße. Die Reifung des Systems wird durch die Schrumpfung der kleinen Tröpfchen vorangetrieben, in denen die Differenzdrücke durch sinkende Tröpfchenradien immer größer werden. Diese Destabilisierung beschleunigt sich mit abnehmender Tröpfchengröße, wie man in Abbildung 42 (0 mg Ultrahydrophob) erkennen kann⁶⁴. Schrumpfen die Tröpfchen bis auf die Größe einer Tensidmizelle, so daß es keine zu stabilisierende Styrol-Wasser-Grenzfläche mehr gibt, so lösen sie sich durch die Umverteilung ihres Tensids auf andere, unvollständig bedeckte

Zustand an, um seine Energie zu minimieren. Wird aus ökonomischen Erwägungen möglichst wenig Ultrahydrophob für die osmotische Stabilisierung zugesetzt, so liegt der durch die Ultraschall-Behandlung erzeugte Tröpfchenradius nahe am Maximum des Differenzdrucks.

⁶³ *Anmerkung:* Am Wendepunkt der Potentialkurve ist eine Veränderung der Tröpfchengröße energetisch besonders wenig begünstigt, weil der Energiegehalt der Tröpfchen durch Schrumpfung besonders deutlich zunimmt und gleichzeitig durch das Wachstum der Tröpfchen besonders wenig abnimmt. Somit sind Tröpfchen dieser Größe besonders stabil gegen Reifungsprozesse. Für diese Betrachtung muß die Potentialkurve über dem Volumen betrachtet werden, nicht die Potentialkurve über dem Radius. Sie ist durch die Jakobi-Matrix zugänglich und in ihrer Form den dargestellten Potentialkurven in Abhängigkeit vom Radius sehr ähnlich.

⁶⁴ *Anmerkung:* Die Stabilisierung des Gesamtsystems geht hingegen auf das Wachstum der großen Tröpfchen zurück.

Grenzflächen auf. Am Ende der Reifung erreicht das System so den thermodynamisch stabilen Zustand vollständiger Phasenseparation.

4.5.3.5 Ostwaldreifung in stabilisierten Miniemulsion – der Ursprung der Bifurkation

Das Stabilitätskriterium der Miniemulsion setzt die Gleichheit des Differenzdrucks in allen Tröpfchen voraus; dieser Differenzdruck soll als Gleichgewichtsdifferenzdruck bezeichnet werden. Da nicht alle Tröpfchen unmittelbar nach einer Miniemulgierung genau den Gleichgewichtsdifferenzdruck besitzen⁶⁵, wird sich das System durch Reifung verändern: Styrol wird aus Tröpfchen mit größerem Differenzdruck in solche mit kleinerem diffundieren. Das ist in Abbildung 43 für die roten Punkte 1 und 2 dargestellt, die größere Radien haben als das Potentialmaximum und sich daher in einem instabilen Bereich der Potentialkurve befinden. Analog zu dem oben beschriebenen Verhalten unstabilisierter Systeme werden kleinere Tröpfchen schrumpfen und größere wachsen⁶⁶. Auf diese Weise überwinden die schrumpfenden Tröpfchen die Potentialbarriere – ihr Differenzdruck wird dann im Gegensatz zu unstabilisierten Systemen durch weiteres Schrumpfen nicht etwa weiter ansteigen sondern er sinkt mit kleiner werdenden Tröpfchenradien wieder ab. Somit verschwindet auch die treibende Kraft der Ostwaldreifung, die auf den immer größer werdenden Differenzdruck der kleinen Tröpfchen in osmotisch nicht stabilisierten Emulsionen zurückgeht. Durch die mit zunehmender Größenspreizung besser werdende Stabilisierung sowohl der schrumpfenden kleinen als auch der wachsenden großen Tröpfchen kann sich schließlich ein Gleichgewichtsdifferenzdruck einstellen, der für beide Tröpfchengrößen gleichermaßen gilt⁶⁷. Damit ist die Stabilitätsbedingung der Miniemulsionen erfüllt und die Ostwaldreifung kommt zu ihrem Ende. Dieser Zustand ist in Abbildung 43 durch die blauen Punkte 3 und 4 gekennzeichnet.

⁶⁵ *Anmerkung:* Durch die Statistik der Emulgierung treten Schwankungen in der Zahl der Styrolmoleküle und in der Zahl der Ultrahydrophobmoleküle auf.

⁶⁶ *Anmerkung:* Die kleinen Tröpfchen müssen schrumpfen, um den großen das Styrol für ihr Wachstum zur Verfügung zu stellen. Entscheidend ist, daß während der Reifung die Zahl Tröpfchen im System konstant bleibt, da die Existenz des Ultrahydrophobs ein gänzlich Verschwinden der kleinen Tröpfchen durch Ostwaldreifung unmöglich macht und da die Tröpfchen durch ihre SDS-Adsorptionsschicht nicht koaleszieren können.

⁶⁷ *Anmerkung:* Der Differenzdruck ist gleich, obwohl sich die Tröpfchen der zwei Populationen deutlich in ihren Radien unterscheiden und die Werte sowohl des Laplace- als auch des osmotischen Druckanteils in der kleinen Population wesentlich größer sind als in der großen.

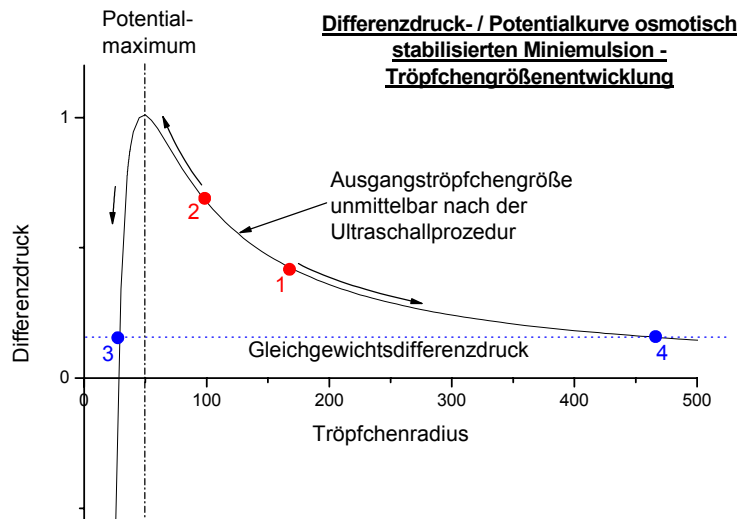


Abbildung 43: Differenzdruck- / Potentialkurve einer osmotisch stabilisierten Standard-Miniemulsion. Es sind vier unterschiedliche Punkte eingezeichnet. Die Pfeile bei den roten Punkten 1 und 2 kennzeichnen die Entwicklung der instabilen Tröpfchen, die unmittelbar nach der Ultraschallprozedur durch Reifung ihre Größe verändern. Die Punkte 3 und 4 repräsentieren die durch diese Reifung entstandenen Tröpfchen unterschiedlicher Größe. Sie haben den gleichen Differenzdruck und sind daher gegen die weitere Reifung stabil.

Die hier beschriebene Aufspaltung des Systems in zwei unterschiedlich große, stabile Tröpfchenpopulationen wird hier als Bifurkation bezeichnet. Sie ist kann nur in einem Bereich der Stabilität beobachtet werden, der zwischen zwei Grenzfällen liegt:

1. Schlecht stabilisierte Emulsionen oder im Verlauf eines Prozesses stark destabilisierte Emulsionen sind energiereich, haben steile Potentialkurven und werden phasenseparieren.
2. Hervorragend stabilisierte Miniemulsionen, wie sie bei großen σ/γ -Gehalten erzeugt werden, weisen einen sehr flachen Kurvenverlauf auf und werden durch keinen Prozeß so stark destabilisiert, daß eine deutliche Reifung zu zwei Tröpfchengrößen auftritt.

Bei nicht optimal stabilisierten Miniemulsion kann durch Bifurkation die Stabilitätsbedingung (gleicher Differenzdruck in allen Tröpfchen) erfüllt werden. Durch Ostwaldreifung wird dabei die Energie des Systems verringert, die Reifung kommt aber bei einem nach wie vor energiereichen Zustand zu ihrem Ende.

4.5.3.6 Das Ende der Größenspreizung

Der beschriebene Vorgang scheint das Auftreten der Bifurkation zu erklären, ist dafür jedoch noch nicht ausreichend: Betrachtet man das System genauer, so erkennt man, daß die Größenspreizung so lange ablaufen müsste, bis sowohl die kleine Tröpfchenpopulation durch Schrumpfen als auch die große Tröpfchenpopulation durch Wachstum ihren Differenzdruck – und somit ihre Energie – auf ein Minimum gesenkt hätten (siehe Abbildung 44). Daher müßte eine Reifung bis zu einem thermodynamisch stabilen Zustand ablaufen, bei dem der Differenzdruck = 0 ist. Für die kleinen Tröpfchen bedeutet das, daß Laplace- und Osmotischer Druck gleich groß sind, es wirkt keine Kraft auf die Grenzfläche des Tröpfchens. Die korrespondierende große Tröpfchenpopulation hätte dann aber einen Radius, der rechnerisch im Unendlichen liegt. Das System würde also phasenseparieren – in eine Miniemulsionsphase mit der kleinen Tröpfchenpopulation und eine reine Styrolphase, die

aus der großen Tröpfchenpopulation durch Reifung entsteht. Dies widerspricht jedoch den vielfach gemachten experimentellen Beobachtungen stabiler Miniemulsionen mit zwei Populationen unterschiedlicher Tröpfchengröße, die keine separate Styrolphase aufweisen.

Um diesen Befund erklären zu können, ist eine weitere Bedingung erforderlich. Sie ergibt sich aus den Randbedingungen der Miniemulsion: Diese schließen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen eine Koaleszenz von Tröpfchen aus. Sie schließen überdies aus, daß sich Tröpfchen durch Reifungsprozesse vollständig auflösen⁶⁸. Die Anzahl der Tröpfchen in einer Miniemulsion ist also über die gesamte Dauer ihrer Reifung konstant.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist ein reifendes System, das sich in einem noch nicht vollständig stabilisierten Zustand befindet, ähnlich wie er in Abbildung 43 dargestellt ist (nahe Punkt 3 und 4).

Um den Differenzdruck noch weiter zu vermindern, müssten die großen Tröpfchen weiter anwachsen. Dafür benötigen sie zusätzliches Styrol. Dieses kann nur aus anderen Tröpfchen stammen, denn die zweite wesentliche Randbedingung der Miniemulsion besagt, daß die Styrolmenge im System konstant ist. Sollte das Styrol für das weitere Wachstum der großen Population durch eine weitere Schrumpfung der kleinen bereitgestellt werden, so würde der Differenzdruck der kleinen Tröpfchen derart sinken, daß er deutlich unter dem der großen läge. Das würde jedoch eine Rückdiffusion des Styrols in die kleinen Tröpfchen bedingen, so daß der stabile Zustand der zwei Populationen wiederhergestellt würde.

Es bleibt schließlich noch die Möglichkeit, daß wenige große Tröpfchen auf Kosten anderer großer Tröpfchen weiterwachsen. Dafür ist es notwendig, daß diese anderen bis auf den zweiten stabilen Radius im System schrumpfen – den Radius der kleinen Population. Bei einer solchen Schrumpfung würde entlang der Potentialkurve der Differenzdruck dieser großen Partikel differenziell zunehmen, was einer Steigerung ihrer Energie gleichkäme. Ein weiteres Wachstum weniger großer Tröpfchen kann also nur solange erfolgen, wie andere, schrumpfende große Tröpfchen die Potentialbarriere des Kurvenmaximums zu überwinden vermögen. Das ist solange möglich, wie das System dadurch seine aktuelle Gesamt-Grenzflächenenergie vermindern kann. Bei relativ fortgeschrittener Bifurkation besitzen bereits alle großen und kleinen Tröpfchen sehr kleine Differenzdrücke, die treibende Kraft der Reifung wird durch die große Tröpfchenpopulation bestimmt und ist dann sehr klein⁶⁹. So kann ein Zustand erreicht werden, in dem schrumpfende

⁶⁸ *Anmerkung:* Dies kann lediglich in unstabilisierten Miniemulsionen passieren, wenn der Tröpfchenradius einen Mindestwert unterschreitet. Mit Sicherheit ist dies jedoch nicht für Miniemulsionen zu erwarten, die einen Radius von mehreren zig Nanometern haben, wie dies in Abbildung 42 für die kleine Tröpfchenpopulation der Fall ist.

⁶⁹ *Anmerkung:* Zwar ist der Gradient des Differenzdrucks der kleinen Population groß, ihre Größe ist jedoch durch den Differenzdruck der großen Population festgelegt: Würde ein kleines Tröpfchen schrumpfen, so verringert sich sein Differenzdruck unter den Gleichgewichtswert. Dann wird Styrol in dieses Tröpfchen hineindiffundieren und es wächst auf seine alte Größe an. Wächst es zu einem zu größeren Radius an, so liegt sein Differenzdruck über dem Gleichgewichtswert und Styrol wird aus dem Tröpfchen „gedrückt“. Damit ist die kleine Population wegen der positiven Steigung der Potentialkurve stabil, ihre Größe konvergiert beim Gleichgewichtswert. Die große Population dagegen hat eine negative Steigung der Potentialkurve und ist daher instabil, ihre Tröpfchengrößen versuchen zu divergieren. Da sie durch das Maximum der Potentialkurve an der weiteren Reifung gehindert werden, liegt hier ein Zustand kritischer Stabilisierung vor.

Während sehr enge Tröpfchengrößenverteilungen für die kleine Tröpfchenpopulation erwartet werden, kann selbst in Systemen mit ideal einheitlicher Zahl an Ultrahydrophobmolekülen bereits die thermische Energie kT zu einer deutlichen Verbreiterung der Größenverteilung der großen Population führen. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Tröpfchen der großen Population für das Überwinden der Potentialbarriere so viel Energie benötigen würden, daß sich dafür die Gesamtenergie des Systems erhöhen müßte. Die Reifung des Systems kommt dadurch zu ihrem Ende, bevor der Gleichgewichtsdifferenzdruck den Wert Null erreicht.

Die Berechnung der Gesamtenergie eines Systems ist nach Fokker-Planck möglich und sieht eine Integration über den Energiegehalt aller Tröpfchen vor. Als Kriterium für die Einstellung eines Gleichgewichtsdifferenzdrucks gilt daher:

$$\Delta E_{\text{Netto-Zugewinn}} = \Delta E_{\text{Wachstum, große Population}} + \Delta E_{\text{Schrumpfung, kleine Population}} - \Delta E_{\text{Schrumpfung, große Population}}$$

ΔE sind die Energiedifferenzen bezogen auf das Integral über alle Tröpfchen des Systems.

Die Größenspreizung kommt zum Ende, wenn für die energetisch ungünstige Schrumpfung einiger großer Tröpfchen (zum Überwinden der Potentialbarriere) genauso viel Energie verbraucht wird, wie durch das Wachstum anderer großer Tröpfchen und die Schrumpfung der kleinen Tröpfchen freigesetzt wird.

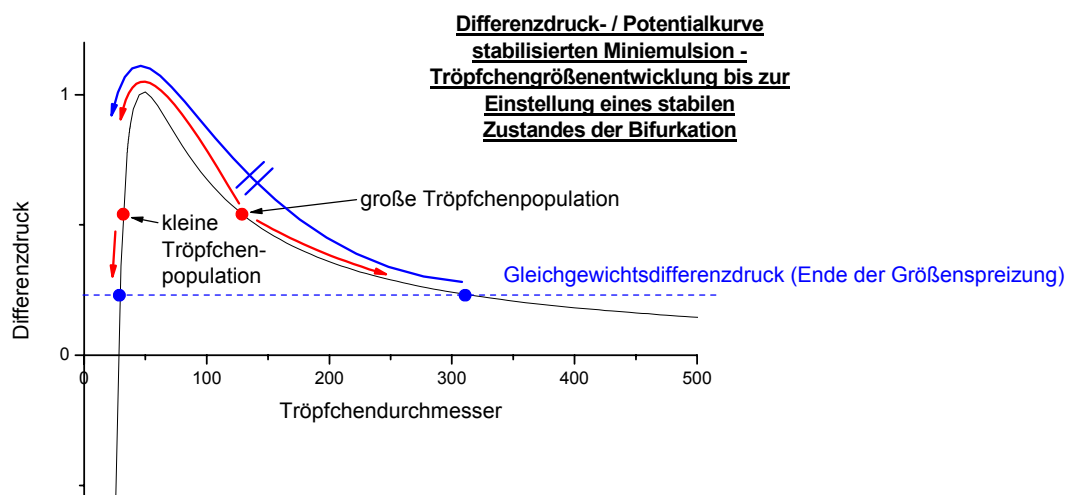


Abbildung 44: Potentialkurve einer Styrol-Miniemulsionen mit 250 mg Ultrahydrophob, die durch Bifurkation den Gleichgewichtsdifferenzdruck erreicht. Zunächst schrumpfen einige Tröpfchen der großen Tröpfchenpopulation und ermöglichen dadurch das Wachstum anderer. Dadurch kann eine weitere Größenspreizung erreicht und der Differenzdruck noch weiter vermindert werden. Der Gleichgewichtsdifferenzdruck stellt sich ein, wenn die schrumpfenden Tröpfchen der großen Population für das Überwinden der Potentialbarriere mehr Energie aufnehmen müssten als ihnen zur Verfügung steht.

Eine Ostwaldreifung ist also nur möglich, solange die Summe aus energetischem Netto-Zugewinn und der thermischen Energie des Systems ein Überwinden der Potentialbarriere möglich macht, also die für die Reifung erforderliche Aktivierungsenergie bereitstellt. Da jedoch die treibende Kraft, wie beschrieben, mit zunehmender Größe der großen Tröpfchenpopulation abnimmt, wird ein uneingeschränktes Wachstum der großen Population verhindert, es stellt sich ein stabiler Zustand der Bifurkation ein. Durch die Betrachtung einer Aktivierungsbarriere wird somit deutlich, daß die große Tröpfchenpopulation im Gegensatz zu osmotisch nahezu ideal stabilisierten Miniemulsionen lediglich kinetisch stabilisiert ist.

4.5.3.7 Prozesse unmittelbar nach der Ultraschallprozedur

Unmittelbar nach Abschalten einer für das Erreichen eines stationären Zustandes ausreichend langen Ultraschallbehandlung haben alle Tröpfchen einer Miniemulsion näherungsweise die Größe, die dem Wendepunkt der über dem Volumen aufgetragenen Potentialkurve entspricht. Diese Potentialkurve stellt den Differenzdruck der Tröpfchen unter den Bedingungen der Ultraschallprozedur dar, das heißt bei erhöhter Temperatur und unter Berücksichtigung des großen Energieeintrags durch den Ultraschall. Wird der Ultraschall ausgeschaltet und das System auf Raumtemperatur gekühlt, so wird sich die dann gültige Potentialkurve verändern. Unter normalen Bedingungen ist dadurch eine Verschiebung der Potentialkurve zu kleineren Differenzdrücken (Stabilisierung des Systems) zu erwarten: Während der Ultraschallprozedur dürfte der Anteil von SDS in der kontinuierlichen Phase größer sein als im gekühlten, ungeschallten System. SDS adsorbiert dann an den Grenzflächen und ruft dadurch eine Verminderung der Grenzflächenspannung und somit des Laplace-Drucks hervor. Überdies ist zu erwarten, daß die Tröpfchen durch Ultraschallbehandlung deformiert werden und dadurch zusätzliche Oberfläche erhalten, was auch in einer größeren Grenzflächenenergie resultiert. Nach Abschalten des Ultraschalls nehmen sie ihre kugelförmige Gestalt wieder an, wodurch das System ebenfalls in einen energetisch günstigeren (stabileren) Zustand übergeht. Diese beiden Effekte führen zu einer Absenkung der Potentialkurve, die schneller ist als die Tröpfchen reifen können. Die Tröpfchen behalten also zunächst ihren Radius vom Zeitpunkt des Abschaltens des Ultraschalls bei, der auf der neuen Potentialkurve einem veränderten Differenzdruck entspricht. Das wird dann zu einem Reifungsprozess führen, um einen gleichgroßen Differenzdruck in allen Tröpfchen einzustellen. Dadurch können bereits zwei Tröpfchenpopulationen erzeugt werden, die sich nur wenig in ihrer Größe unterscheiden.

4.5.3.8 Verstärkung der Bifurkation durch später ablaufende Prozesse

Die beschriebene Größenspreizung tritt in allen Miniemulsionen auf. Sie ist jedoch so schwach, daß damit das Auftreten großer Tröpfchen mit einigen Mikrometern Durchmesser nicht ausreichend erklärt werden kann, auch die größere dieser beiden Population dürfte unter dem Lichtmikroskop nicht sichtbar sein. In hexadecan-stabilisierten Miniemulsionen müssen also noch weitere Prozesse die Größenspreizung durch Ostwaldreifung wesentlich verstärken, die nicht sofort nach dem Abschalten des Ultraschalls auftreten, sondern erst etwas später. In einem System, in dem bereits zwei unterschiedlich große Tröpfchenpopulationen vorliegen, wird die Größenspreizung besonders dann deutlich verstärkt werden, wenn z. B. durch eine Erhöhung des Laplace-Drucks eine Destabilisierung bewirkt wird.

In Abbildung 45 ist eine Erhöhung des Laplace-Druckes durch eine Erhöhung der Grenzflächenspannung dargestellt. Dadurch verschiebt sich die Potentialkurve deutlich. Der Differenzdruck der kleinen Tröpfchenpopulation wird sich durch die Destabilisierung deutlich erhöhen, wenn sich der Tröpfchenradius dieser Population nicht der veränderten Potentialkurve entsprechend anpasst. Um – im Sinne der Stabilitätsbedingung der Miniemulsion – den gleichen Gleichgewichtsdifferenzdruck wie vor der Destabilisierung beizubehalten, müssen die Tröpfchen der kleinen Population schrumpfen. Dadurch wird Styrol frei, das in die Tröpfchen der großen

Tröpfchenpopulation diffundiert. Diese wachsen an, die Größenspreizung nimmt zu. Dadurch kann wiederum, wie oben beschrieben, der Gleichgewichtsdifferenzdruck weiter gesenkt werden und die Größenspreizung nimmt noch weiter zu. Auf diesem Wege wird durch eine Destabilisierung der Grenzfläche eine Verstärkung der Bifurkation erreicht.

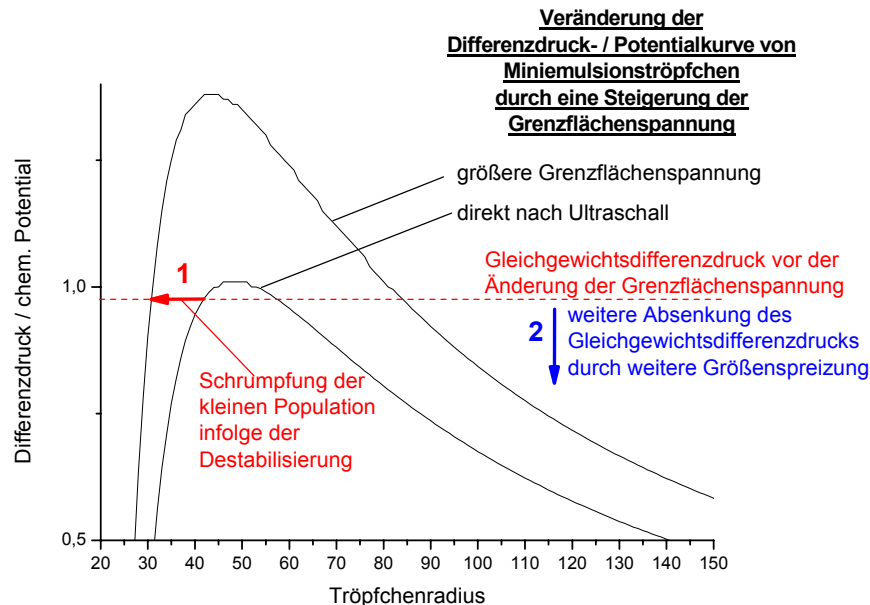


Abbildung 45: Durch eine Destabilisierung der Grenzfläche eines Miniemulsionssystems mit zwei Tröpfchenpopulationen unterschiedlicher Größe wird die Größenspreizung verstärkt. Erhöht sich der Laplace-Druck bei gleich bleibendem osmotischen Druck, so müssen die Tröpfchen der kleinen Population schrumpfen, um ein nach der Forderung der Miniemulsionsstabilität gleiches chemisches Potential zu behalten (1, rot). Das frei werdende Styrol wird in die Tröpfchen der großen Population diffundieren, die dadurch wachsen können. Insgesamt wird der Differenzdruck (das chemische Potential) durch diese Größenspreizung weiter vermindert, was wiederum die Größenspreizung vorantreibt (2, blau). Die hier dargestellten Kurven wurden für Tröpfchen von 50 nm Radius berechnet, die mit 250 mg ideal aktivem Hexadecan stabilisiert sind. Es wurde eine Erhöhung der Grenzflächenspannung von 37 mNm^{-1} auf 45 mNm^{-1} zugrunde gelegt.

4.5.3.8.1 Mögliche Ursachen einer Verstärkung der Bifurkation

Wie beschrieben tritt eine Verstärkung der Bifurkation auf, wenn eine Miniemulsion destabilisiert wird, die bereits aus zwei Tröpfchenpopulationen unterschiedlicher Größe besteht. Folgende Ursachen können für solche Destabilisierungen vorliegen:

Für hexadecan-stabilisierte Styrol-Miniemulsionen wird erwartet, daß sich das Hexadecan langsam in der Grenzfläche der Tröpfchen anreichert, weil es mit Styrol nur eingeschränkt verträglich ist, aber mit den ebenfalls aliphatischen Laurylgruppen von SDS günstig wechselwirkt. Da die Grenzflächenspannung von Hexadecan zu Wasser größer ist als die von Styrol zu Wasser wird der Laplace-Druck dadurch größer⁷⁰, das Potentialmaximum und auch der für die kleine Tröpfchenpopulation wichtige Ast der Potentialkurve verschiebt sich zu kleineren Radien (siehe Abbildung 45).

⁷⁰ Anmerkung: Miniemulsionströpfchen sind nur zu ungefähr einem Fünftel ihrer Oberfläche mit Tensid bedeckt. Die (tensidfreie) Grenzflächenspannung der reinen dispersen zur reinen kontinuierlichen Phase hat daher großen Einfluß auf die Grenzflächenspannung der Miniemulsion, obwohl in dieser Tenside enthalten sind.

Ebenso kann ein zunächst stabiles System auch durch die Adsorption des Tensids auf anorganischen Grenzflächen destabilisiert werden. Dadurch nimmt die Bedeckung der Tröpfchengrenzfläche mit Tensidmolekülen ab und die Grenzflächenspannung steigt an. Dadurch wird der Laplace-Druck größer und verschiebt den für die kleine Tröpfchenpopulation wichtigen Ast der Potentialkurve wiederum zu kleineren Tröpfchenradien.

Auch chemische Reaktionen können zur Erhöhung des Laplace-Drucks führen. Eine solche ist bereits infolge der Polymerisation von Styrol zu weniger polarem Polystyrol in normalen Miniemulsionen zu erwarten, wenn sie auch nicht stark ist. Sie kann aber auch durch eine massive, reaktionsinduzierte Vergrößerung und Veränderung der Grenzfläche hervorgerufen werden, die – wie im nächsten Abschnitt beschrieben – auf an die Grenzfläche gedrückte, hydrophobe Partikel zurückzuführen ist.

4.5.3.9 Der Einfluß der Ultrahydrophobmenge auf die Tröpfchengröße

Geht man davon aus, daß sich während der Ultraschallprozedur stets die Tröpfchengröße bildet, die am Wendepunkt der über dem Tröpfchenvolumen aufgetragenen Potentialkurve liegt, so hat die genaue Form der Potentialkurve Einfluß auf die Tröpfchengröße. Auch die Konzentration an Ultrahydrophob beeinflusst diese Form, ihr Einfluß auf die Tröpfchengröße ist aber aus drei Gründen vernachlässigbar:

1. Die für die Berechnung des Differenzdrucks wichtige Ultrahydrophob-Molekülzahl pro Tröpfchen ist dem Tröpfchenvolumen proportional. Einflüsse auf den Radius werden demnach um die dritte Wurzel kleiner sein.
2. In den Differenzdruck am Wendepunkt fließt der Laplace-Term mit einem dem osmotischen Term entgegengesetzten Vorzeichen ein. Der Laplace-Druck ist dem inversen Radius proportional und steigt daher mit kleiner werdenden Tröpfchen deutlich an. Er wirkt einem Größeneinfluß der Ultrahydrophobkonzentration deutlich entgegen.
3. Da der Wendepunkt der Potentialkurve betrachtet wird, der bei größeren Tröpfchenradien liegt als das Potentialmaximum, ist hier der Einfluß des Laplace-Terms erheblich größer als der des osmotischen Terms. Der Differenzdruck am Potentialmaximum verändert sich daher auch bei großen Änderungen der Ultrahydrophobkonzentration kaum.

Es ist somit verständlich, daß eine Größenabhängigkeit der durch Ultraschall erzeugten Miniemulsionen von der Ultrahydrophobkonzentration bislang nicht nachgewiesen wurde^[149-151].

Diese kann nur in relativ eingeschränktem Maße verändert werden, nicht zuletzt, weil die Aktivität des Ultrahydrophobs bei sehr großen Konzentrationen abnimmt, insbesondere für Lösungen von Hexadecan in Styrol, für die sogar eine Phasenseparation beobachtet wurde.

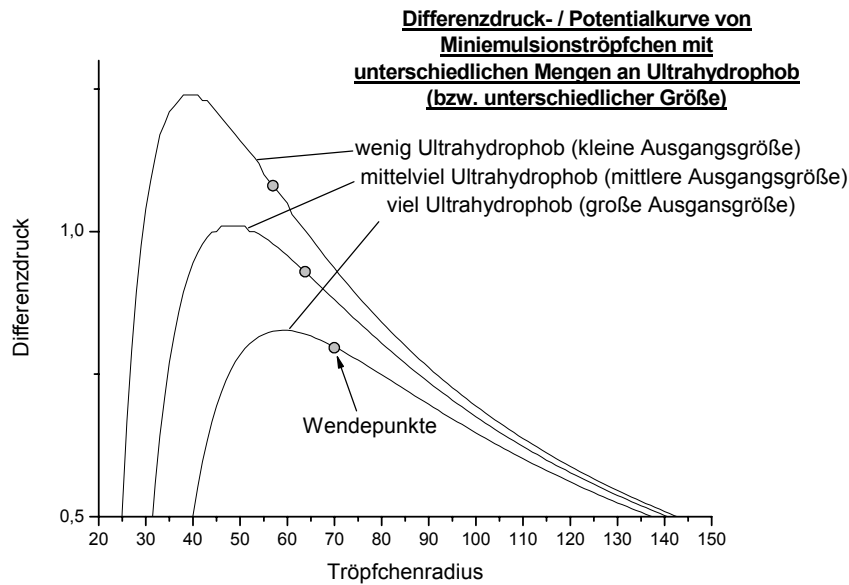


Abbildung 46: Darstellung der Potentialkurven von Miniemulsionströpfchen, die drei unterschiedliche Mengen an Ultrahydrophob enthalten. Ursache dafür können sowohl der Einsatz unterschiedlicher Ultrahydrophobmengen bei der Herstellung der Ausgangslösung sein als auch Größendifferenzen bei der Tröpfchenerzeugung aus Styrol mit gleichmäßiger Ultrahydrophobkonzentration. Man erkennt, daß Differenzen in der Ultrahydrophobmenge pro Tröpfchen wenig Einfluß auf die Lage des Wendepunktes der zugehörigen Potentialkurve haben. Dargestellt sind die Potentialkurven von Tröpfchen, die sich um den Faktor 1,5 in ihrer Ultrahydrophobmenge unterscheiden.

Der Berechnung jeder Potentialkurve in Abbildung 46 liegt eine bestimmte Zahl von Ultrahydrophobmolekülen pro Tröpfchen zugrunde. Kurven, deren Berechnung eine kleinere Ultrahydrophobkonzentration zugrunde lag entsprechen den Kurven einer Emulsion mit kleineren Ausgangs-Tröpfchenradien bei größerer Ultrahydrophobkonzentration, weil in beiden Fällen die Zahl der Ultrahydrophobmoleküle pro Tröpfchen gleich ist. Man erkennt somit in Abbildung 46 deutlich, daß sich die Lage der Wendepunkte sowohl durch deutliche Variation der Ultrahydrophobmenge als auch durch Unregelmäßigkeiten in der durch die Miniemulgierung erzeugten Tröpfchengröße nur wenig verändert. Experimentell kann daher im Rahmen der Fehlergrenzen keine Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der Ultrahydrophobkonzentration festgestellt werden.

4.5.4 Abschließende Bemerkungen

Mit dem in diesem Abschnitt vorgestellten Modell kann erklärt werden, wie es zu der in hexadecanstabilisierten Miniemulsionen beobachteten Bifurkation in zwei Tröpfchenpopulationen unterschiedlicher Größe kommt. Die Größenspreizung erfolgt in zwei Schritten: Erst bilden eine kleine und eine große Population bis durch den Energiebedarf für das Überwinden der Potentialbarriere eine weitere Ostwaldreifung unmöglich wird, dann führt eine Destabilisierung durch sich an der Grenzfläche anreicherndes Hexadecan zu einer weiteren Größenspreizung. Ursächlich sind sowohl die mangelhafte osmotische Stabilisierung als auch die schlechte Verträglichkeit des Hexadecans mit Styrol.

Dieses Modell bietet einen Erklärungsansatz für die von Landfester et al.^[8] beschriebenen experimentellen Befunde, die bei der systematischen Veränderung der Stabilisierung (Art und Konzentration des Ultrahydrophobs, Tensidkonzentration) von Styrolminiemulsionen gemacht wurden.

Es kann nun auch erklärt werden, warum die durch Stabilisierung mit Hexadecan erhaltenen Latexpartikel kleiner sind als die in ansonsten gleichartigen Rezepturen mit oTp erhaltenen: Sie sind nichts anderes als die durch eine Ostwaldreifung geschrumpfte, kleine Population. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ändert sich bei der Ostwaldreifung die Größe der wachsenden Tröpfchen wesentlich stärker als die der schrumpfenden Tröpfchen: In hexadecanstabilisierten Systemen findet man daher Tröpfchen von etwas unter 100 nm in Koexistenz mit einige Mikrometer großen Tröpfchen, während ideal stabilisierte Systeme (z. B. mit 500 mg oTp) einen durchschnittlichen Tröpfchendurchmesser von etwas über 100 nm aber keine großen Tröpfchen zeigen.

Auch die Tatsache, daß die Zugabe von größeren Mengen an oTp zu etwas größeren Tröpfchen führt (siehe Tabelle 12), stimmt mit den Voraussagen des Modells überein: Eine größere osmotische Aktivität führt zu einer Verschiebung der gesamten Potentialkurve zu größeren Tröpfchenradien hin. Die Größenänderung ist jedoch nur gering, da der Einfluß der Ultrahydrophobkonzentration nur wenig Einfluß auf die Lage der Potentialkurve hat.

4.6 Polymerisation von miniemulgierten TiO_2 -Suspensionen

4.6.1 Einleitung

4.6.1.1 Motivation

Oben wurde die Herstellung von Kompositpolymeren beschrieben, bei denen durch Immobilisierung der dispersen Phase eine durch radikalische Polymerisation verursachte Phasenseparation verhindert wurde. Ein zweiter, grundsätzlich unterschiedlicher Ansatz, makroskopisch gleichmäßig nanostrukturierte Kompositpolymere herzustellen, wird in diesem Abschnitt vorgestellt: Dabei wird die Phasenseparation zugelassen, jedoch durch die Verwendung überaus kleiner Reaktionsräume auf sehr kleine Längenskalen beschränkt. Die Tröpfchen von Miniemulsionen sind dafür besonders geeignete Nanoreaktoren.

Im Folgenden wird die Herstellung von Kompositlatizes beschrieben, die kristalline Nanopartikel enthalten: Ausgangsmaterial können dotierte, kristalline Indiumoxid-Nanopartikel sein, für die eine Mikrowellenplasmonenabsorption vorausgesagt wird (siehe Abschnitt 4.2.4). Ziel sind radarabsorbierende Latizes, die direkt als lösungsmittelfreie Anstrichmittel verwendet werden können. Diese Methode könnte auch für andere Anwendungen geeignet sein, wie z. B. für die Herstellung potentiell durchsichtiger, kratzfester und UV-undurchlässiger Beschichtungen. Dazu werden als Modellsystem Titandioxid-Nanopartikel in Verbindung mit Styrol als Monomer eingesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollten sich aber auch auf zahlreiche andere Nanopartikel und Polymere übertragen lassen.

4.6.1.2 Die Phasenseparation in Miniemulsionen

Der Ansatz, Miniemulsionen zur Einschränkung der Phasenseparation auf die Dimensionen der Tröpfchen zu verwenden, ist bereits in anderer Form in der Literatur beschrieben worden: So wird zum Beispiel die kristallisationsinduzierte Entmischung von Polymeren für die Herstellung organischer LEDs erfolgreich auf die Nanometerskala beschränkt^[152]. Dieser Forschung zugrunde liegt das sog. „artificial latex“-Verfahren, bei dem eine Lösung zweier Polymere z. B. in Wasser miniemulgiert wird^[153]. Bei der anschließenden, selektiven Verdampfung des Lösungsmittels fallen die in den Tröpfchen gelösten Polymere aus, was mit ihrer Phasenseparation auf der Längenskala des Tröpfchendurchmessers einhergeht. In einem anderen Projekt wurde eine Entmischung in den Tröpfchen ausgenutzt, um Polymer-Nanokapseln herzustellen^[145]. Hierbei wurde Styrolminiemulsionen viel Hexadecan zugemischt. Auch bei der Herstellung magnetischer Kompositlatizes sind die Effekte der durch radikalische Polymerisation induzierten Phasenseparation innerhalb von Miniemulsionströpfchen untersucht worden^[154].

4.6.2 Die Herstellung miniemulgierter Nanopartikelsuspensionen

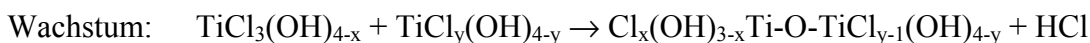
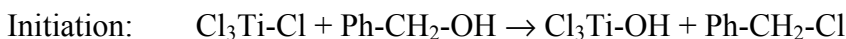
4.6.2.1 Vorgehensweise

Es soll ein Kompositlatex hergestellt werden, in dessen Polymerpartikeln anorganische Nanopartikel inkorporiert sind. Dafür kann die Miniemulsionspolymerisation verwendet werden, bei der Monomertröpfchen erzeugt werden, die sich wie autarke Nanoreaktoren verhalten. Bei einer

Polymerisation werden die Tröpfchen 1:1 in Polymerpartikel umgesetzt und alle darin enthaltenen Substanzen, die nicht in die Wasserphase entweichen können, werden in den entstehenden Komposit-Latexpartikeln eingeschlossen – das gilt auch für darin einzubettende, hydrophobe Nanopartikel. Das erste Ziel ist somit, die Oberfläche solcher Nanopartikel derart zu funktionalisieren, daß sie in einer Monomerphase suspendiert werden können und nicht in die Wasserphase entweichen können. Dann sollen die Nanopartikel in den Emulgierungsschritten möglichst gleichmäßig auf die einzelnen Tröpfchen einer Miniemulsion verteilt und schließlich durch Polymerisation darin inkorporiert werden. Ein entsprechendes Schema der Verfahrensschritte ist in Abbildung 47 dargestellt.

4.6.2.2 Herstellung der TiO₂-Partikel

Sollen dotierte Indiumoxid-Nanopartikel hergestellt werden, die Halbleitereigenschaften besitzen, so müssen sie kristallin sein⁷¹. Eine dafür geeignete Methode ist ein besonderes wasserfreies Sol-Gel-Verfahren, mit dem auch zahlreiche andere, kristalline Metalloxid-Nanopartikel hergestellt werden können. Es wurde von Niederberger et al. beschrieben^[155]. Dabei werden im einfachsten und am besten untersuchten System dieser Methode nicht Indiumoxid- sondern Titandioxidpartikel von 3 bis 6 nm Durchmesser mit der Kristallstruktur des Anatas erzeugt. Aus praktischen Gründen wurden in dem im Folgenden beschriebenen Modellsystem daher Titandioxid-Nanopartikel verwendet. Die sehr einfache Synthese sieht das Eintropfen von Titantetrachlorid in Benzylalkohol und eine anschließende Erhitzung auf 70 °C vor. Dabei laufen folgende wesentlichen Reaktionsschritte ab (vereinfachte Darstellung):



Diesem Mechanismus zufolge wird der für die Reaktion erforderliche Sauerstoff vom Benzylalkohol erzeugt. Es entstehen HCl und Benzylchlorid als Reaktionsprodukte. Da Titantetrachlorid mit Benzylalkohol vergleichsweise langsam reagiert, ist in diesem System die Reaktion im Vergleich zu Wasser gut kontrolliert und führt so zu kristallinen Nanopartikeln. In Sol-Gel-Verfahren, in denen Wasser eingesetzt wird, werden indes immer amorphe Metalloxide gebildet. Überdies bietet die Verwendung von Benzylalkohol auch die Möglichkeit, dem System bereits während der Synthese (in-situ) hydrophobe Substanzen zur Funktionalisierung der Nanopartikel zuzuführen. Dies ist bedeutsam, da die Nanopartikel letztlich in Styrol löslich sein sollen.

4.6.2.3 Funktionalisierung (Hydrophobisierung) der Oberflächen

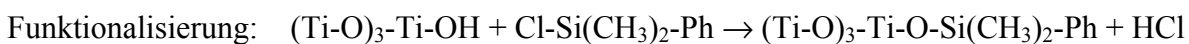
Je kleiner disperse Partikel werden, umso wichtiger ist eine gute Stabilisierung gegen Aggregation. Daher sollen die Grenzflächen an sich hydrophiler Metalloxid-Nanopartikel funktionalisiert werden, um stabile Suspensionen in organischen Monomeren herzustellen. Die Funktionalisierung muß die folgenden drei Forderungen erfüllen:

⁷¹ Anmerkung: Eine, wenn auch schlechte, elektrische Leitfähigkeit ist Voraussetzung für das Auftreten einer Mikrowellenplasmonenresonanz.

1. Die Partikel müssen gut in der kontinuierlichen Monomerphase dispergiert werden können.
2. Die Bindungen der Funktionalisierungsreagenzien zur Partikeloberfläche dürfen nicht durch Hydrolyse aufgebrochen werden können – auch nicht während der Miniemulgierung, in der das System durch Ultraschall innig durchmischt wird.
3. Die Funktionalisierungsreagenzien dürfen die radikalische Polymerisation nicht behindern.

Die am häufigsten von Niederberger et al. verwendeten Reagenzien für die Hydrophobisierung von Metalloxidnanopartikeln sind Trioctylphosphinoxid (TOPO) und t-Butylcatechol. Ersteres ist bereits bei Raumtemperatur nicht gegen die Hydrolyse stabil. Letzteres ist ein klassischer Inhibitor, mit dem auch nach 24-stündiger Polymerisationsdauer keine nennenswerten Umsätze erreicht werden konnten. Offensichtlich liegt es somit zu einem geringen Teil auch ungebunden vor und kann in dieser Form Radikale fangen.

Ein ganz anderer, neuartiger Ansatz sieht die Funktionalisierung durch einen Bindungstyp vor, der dem in Sol-Gel-Reaktionen erzeugten entspricht und daher hydrolysestabil sein dürfte: Durch Verwendung von Phenyltrimethyl-Chlorosilan (PDCS) kann in einer Kondensationsreaktion eine Titan-Sauerstoff-Silizium-Bindung ausgebildet und so eine aromatische Phenylgruppe an der Partikeloberfläche fixiert werden:



Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß PDCS-funktionalisierte Titandioxid-Nanopartikel die drei oben gestellten Forderungen erfüllen. Dazu wurden die Partikel sowohl in-situ- als auch post-funktionalisiert. Eine Post-Funktionalisierung erfolgt durch Zugabe von weiterem PDCS nach der eigentlichen Synthese der Nanopartikel, um deren Grenzflächen abzusättigen, die üblicherweise zunächst nur zu etwa 30 %^[155] mit dem Funktionalisierungsreagenz und zu 70 % mit einer Adsorptionsschicht von Benzylalkohol bedeckt sind. Um dies effizient ausführen zu können ist es notwendig, nach der Synthese den Anteil des Benzylalkohols am Volumen der Suspension durch Zentrifugation und Dekantieren einzuschränken. Andernfalls würde das Chlorosilan eine Kondensationsreaktion mit dem Benzylalkohol ausführen, wie sie auch zur Bildung der Nanopartikel führt. Die Zentrifugation muß vorsichtig ausgeführt werden, damit es nicht zur Agglomeration der Nanopartikel kommt und es muß Acht gegeben werden, daß die Suspension nie austrocknet, da eine Redispersierung der Nanopartikel nicht möglich ist. Vermischt man nun die eingeeengte, post-funktionalisierte Titandioxiddispersion mit Styrol, so erhält man eine opake Dispersion, die bei starker Verdünnung transparent wird. Das zeigt, daß die Funktionalisierung mit PDCS geeignet ist, Titandioxid-Nanopartikel so in Styrol zu dispergieren, daß sie keine Agglomerate bilden und in guter Näherung als einzelne, kolloidale Partikel vorliegen.

Messergebnisse der dynamischen Lichtstreuung stützen diese Annahme.

Der Titandioxidgehalt der eingeeengten Suspension vor der Postfunktionalisierung kann gravimetrisch zu 40 %wt. bestimmt werden, so daß die im Folgenden verwendeten Miniemulsionen einen Anteil an Metalloxid-Nanopartikeln von ungefähr 1,5 %wt. bezüglich der eingesetzten Styrolmasse haben.

4.6.3 Die Herstellung eines Kompositlatex durch Miniemulsions-Polymerisation

4.6.3.1 Vorgehensweise

Um einen Kompositlatex herzustellen, müssen zwei Schritte nacheinander ausgeführt werden: Die Herstellung funktionalisierter Nanopartikel und die Miniemulgierung der Nanopartikelsuspension (siehe Abbildung 47).

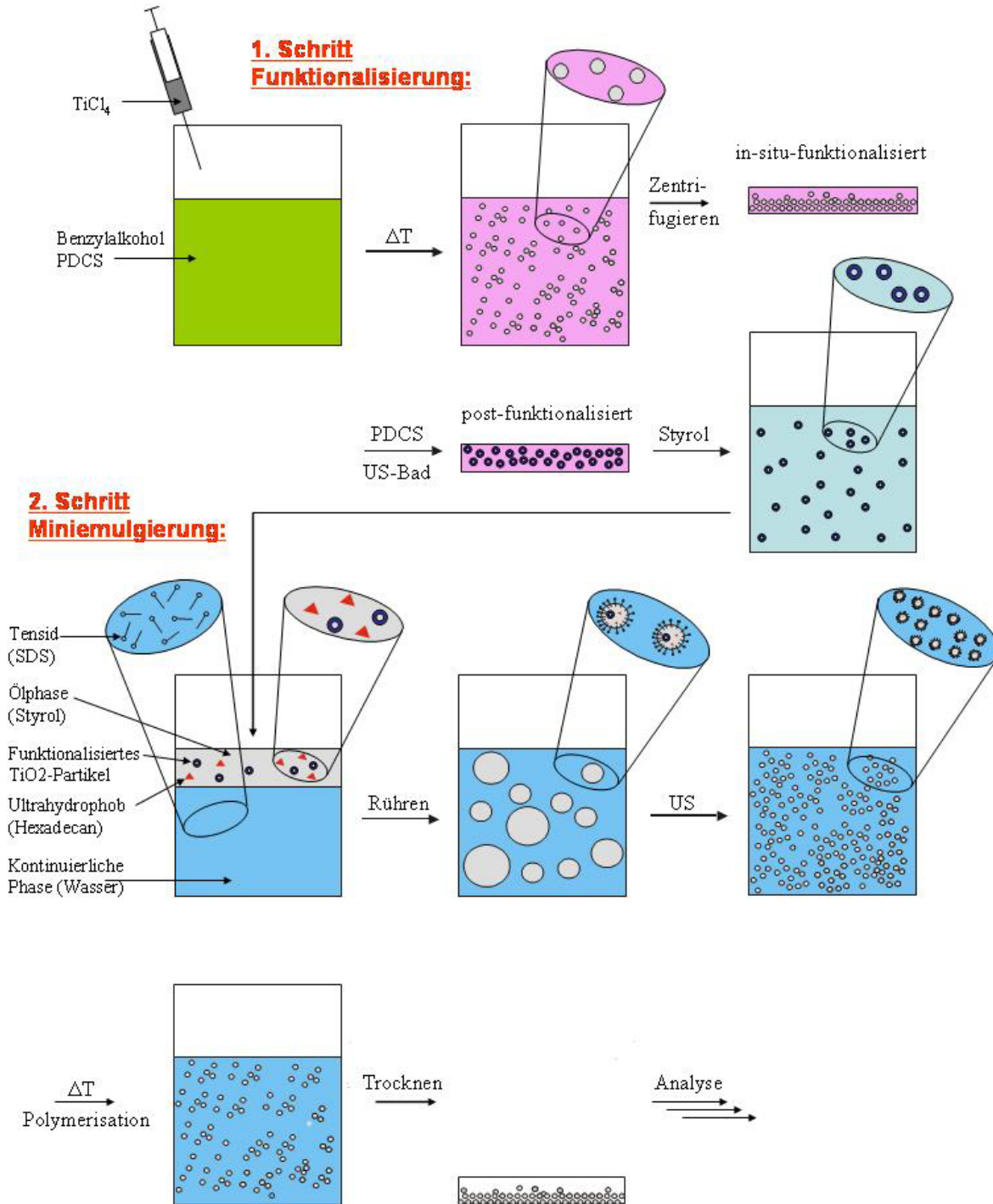


Abbildung 47: Verfahrensschema für die Herstellung von Kompositlatexes durch Miniemulsionspolymerisation.

Im ersten Schritt wird, wie oben beschrieben, eine Titandioxid-Suspension in Styrol hergestellt. Dazu wird zunächst langsam Titan-tetrachlorid in Benzylalkohol eingetropfelt, in dem bereits PDCS zur in-situ-Funktionalisierung gelöst ist. Durch Rühren bei 70 °C über mehr als zehn Stunden erhält man eine Suspension von kristallinen Anatas-Nanopartikeln, die durch Zentrifugation eingeengt und dann durch Zugabe von zusätzlichem PDCS postfunktionalisiert wird, so daß sie in Styrol löslich ist. Eine solche Titandioxid-Suspension in Styrol kann dann nach der Standard-Miniemulsionsrezeptur mit Hexadecan zur osmotischen Stabilisierung versetzt werden und unter Verwendung eines Tensids, z.B. SDS, in einer Wasserphase dispergiert werden. Dazu wird eine im Voremulgierungsschritt durch starkes Rühren erzeugte Emulsion mit Hilfe von Ultraschall miniemulgiert. Die entstandene Miniemulsion soll durch Zugabe einer Lösung des Radikalinitiators Kaliumperoxodisulfat (KPS) analog zur von Landfester et al. beschriebenen Standard-Miniemulsionspolymerisation zum Kompositlatex umgesetzt werden^[8]. Die mittlere Latexpartikelgröße kann dann durch dynamische Lichtstreuung ermittelt werden. Wird der Latex eingetrocknet, so erhält man Filme. Sie sollen mit Hilfe der Kreuzpolarisations-Lichtmikroskopie untersucht werden, um die Gleichmäßigkeit der Titandioxid-Verteilung in der Probe zu prüfen. Dabei wird ausgenutzt, daß Anatas die Ebene linear polarisierten Lichts dreht, nicht jedoch amorphes Polystyrol. Auch eine Analyse mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ist denkbar, um mit Hilfe der SEM Informationen über die Teilchengrößenverteilung, Partikelform, etc. und mit Hilfe der TEM Informationen über die Verteilung der Titandioxidnanokristalle innerhalb der Latexpartikel zu erhalten.

4.6.3.2 Die Destabilisierung miniemulgierter Suspensionen durch Polymerisation

Nach der oben beschriebenen Verfahrensweise kann eine stabile Miniemulsion erzeugt werden. Wird diese jedoch mit einem Radikalinitiator versetzt und erhitzt, so verhält sich das Kompositsystem deutlich anders als gewohnt: Im Verlauf der Polymerisation tritt eine Phasenseparation auf. Ein Kompositlatex kann somit auf diesem Wege nicht erhalten werden. Offensichtlich beeinflusst der Zusatz von im Styrol suspendierten TiO₂-Nanopartikeln die Stabilität des Systems. Um der beobachteten Destabilisierung gezielt entgegenzuwirken, soll zunächst ein Modell zum Verständnis ihrer Ursache entwickelt werden.

4.6.3.3 Ein Destabilisierungsmodell zur Polymerisation emulgierter Suspensionen

Da eine miniemulgierte TiO₂-Suspension stabil ist, bei der Polymerisation jedoch eine Entmischung der Styrolphase auftritt, liegt es nahe, daß die Miniemulsionströpfchen durch die Polymerisationsreaktion destabilisiert werden. Um eine Ursache dafür zu finden werden die Vorgänge innerhalb eines Miniemulsionströpfchens bei der Polymerisation betrachtet, das sich als Nanoreaktor wie ein makroskopisches System der Substanzpolymerisation verhalten dürfte: Wie bereits für die Herstellung von Kompositmaterialien durch Gelierung einer kontinuierlichen Monomerphase beschrieben, wird eine Phasenseparation der in einem Monomer dispergierten Teilchen bei der Polymerisation durch die Bildung von Polymerketten hohen Molekulargewichts erwartet. Diese ist auf eine Depletion-Destabilisierung zurückzuführen, bei der das gebildete

Polymer mit den dispergierten Partikeln um das Monomer konkurriert und so die Partikel langsam aus der Monomerphase herausdrängt.

Läuft diese Phasenseparation in einem Miniemulsionströpfchen ab, so gibt es zwei Möglichkeiten, wohin die darin enthaltenen Titandioxid-Partikel gedrängt werden können: Sind sie stärker hydrophob als die Polymerlösung im Monomer, so werden sie nach der Thermodynamik der Benetzung im Kern des Tröpfchens phasenseparieren und gleichsam verkapselt werden. Dies wurde bereits für die Verkapselung von Silika-Nanopartikeln mit hohen CTMA-Konzentrationen ausgenutzt^[156]. Sind sie jedoch stärker hydrophil als die Styrol-Polystyrolphase, so werden sie an die Grenzfläche gedrängt, und es entsteht ein fester Polystyrolkern. Dieser Fall ist wahrscheinlich für die mit PDCS hydrophobisierten Titandioxid-Nanopartikel, da sie eine größere Polarität als Polystyrol haben dürften. Tatsächlich ist auch ein in Abwesenheit von Titandioxidpartikeln nicht zu beobachtender Einfluß auf die Miniemulsionsstabilität nur dann zu erwarten, wenn die Partikel direkten Einfluß auf die Grenzfläche nehmen. Daher erscheint das in Abbildung 48 dargestellte Modell geeignet, die beobachtete Destabilisierung der Miniemulsion durch im Laufe der Polymerisation an die Grenzfläche gedrückte, hydrophobe Titandioxid-Nanopartikel zu erklären. Prinzipiell sind zwei mögliche Destabilisierungsmechanismen zu erwarten, auf die der Zusammenbruch der Miniemulsionen zurückzuführen sein kann:

1. Miniemulsionströpfchen können agglomerieren durch die Wechselwirkung zweier an der Grenzfläche unterschiedlicher Tröpfchen befindlicher, hydrophober Titandioxidpartikel. Auf eine Agglomeration kann die Koaleszenz folgen. Dabei ist von entscheidender Bedeutung für die Verteilung der Titandioxidpartikel im resultierenden Polymer, bei welchem Umsatz die Koaleszenz erfolgt: Ist dies erst bei recht großen Umsätzen der Fall, so kann die Viskosität des Styrols durch den relativ großen Anteil an darin gelöstem Polymer bereits so groß sein, daß die Bewegung der Titandioxidpartikel eingeschränkt ist. Man erhält ein makroskopisch homogenes Kompositpolymer, jedoch keinen Latex. Erfolgt dagegen die Koaleszenz noch bei sehr kleinem Umsatz, so ist eine deutliche Phasenseparation in polymerreiche und Titandioxid-partikelreiche Domänen zu erwarten.
2. Ein Tröpfchen kann destabilisiert werden durch eine im Vergleich zu Titandioxid-Nanopartikel-freien Systemen vergrößerte Grenzfläche bzw. Grenzflächenspannung. Dadurch steigt die Energie des Tröpfchens, und es kann zur Ostwaldreifung kommen.

In beiden Fällen werden die hydrophob funktionalisierten Titandioxid-Nanopartikel an die Grenzfläche gedrängt. Dadurch verdrängen sie die dort adsorbierten SDS-Moleküle, die wegen des geringen Bedeckungsgrades der Grenzfläche von nur etwa 20 % leicht dem Druck der Nanopartikel ausweichen können. Es ergeben sich so energiereiche, ungeschirmte, hydrophobe Domänen auf der Grenzfläche, an denen die hydrophoben Oberflächen der funktionalisierten Titandioxidpartikel in nahezu direktem Kontakt mit dem Wasser stehen. Diese Flächen werden im Sinne eines Verteilungsgleichgewichts nur wenig mit SDS-Molekülen bedeckt sein, da es sich zum einen um feste – und nicht flüssige – Grenzflächen fester Nanopartikel handelt und da zum anderen durch ihren aromatischen Charakter nur wenig anziehende Wechselwirkungen mit den Laurylgruppen der SDS-Moleküle zu erwarten sind. Mindestens ebenso sehr dürfte die Grenzflächenenergie jedoch aufgrund der Deformierung der Tröpfchen durch die an die Grenzfläche gedrängten Nanopartikel gesteigert werden, die zu einer Vergrößerung ihrer Oberfläche führt.

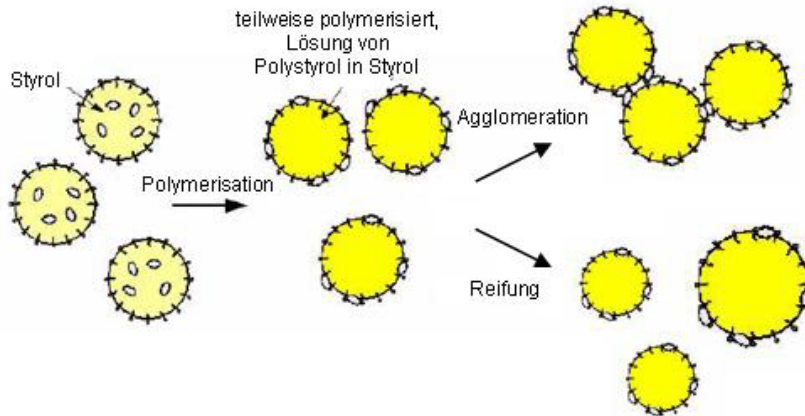


Abbildung 48: Schematische Darstellung der möglichen Destabilisierungsmechanismen durch Polymerisation einer miniemulgierten Titandioxiddispersion.

Die so entstehende Form der Oberflächenbedeckung emulgierter Tröpfchen mit kleineren Nanopartikeln unterscheidet sich deutlich von den Pickering Emulsionen, in denen hydrophile Nanopartikel zur Stabilisierung von o/w-Emulsionen eingesetzt werden: Hier haben die bewusst hydrophobisierten Nanopartikel vielmehr eine destabilisierende Wirkung.

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung des Koagulum einer solchen „fehlgeschlagenen“ Miniemulsionspolymerisation ergab, daß die Polarisationsebene über das gesamte Polymer gleichmäßig gedreht wurde, also die Titandioxid-Nanopartikel gleichmäßig darin verteilt waren. Dies deutet darauf hin, daß tatsächlich eine Agglomeration mit anschließender Koagulation der Tröpfchen zum Zusammenbruch der Emulsion führte, als bereits ein hoher Umsatz erreicht war und somit die Viskosität eine makroskopische Entmischung der Nanopartikel unmöglich machte. Wäre das Koagulum durch Koagulation bei kleineren Umsätzen oder allein durch Reifung entstanden, so wäre keine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel zu erwarten und man würde Bereiche mit deutlichen Helligkeitsunterschieden in der Polarisationsmikroskopie finden.

Das Modell zeigt, daß die Idee, die Entmischung der Suspension durch die Verwendung von Nanoreaktoren einzuschränken, zunächst nicht funktioniert, weil sich die Miniemulsion selbst entmischt. Um mit dem beschriebenen Verfahren dennoch Kompositlatizes herstellen zu können, muß die Agglomeration der Tröpfchen durch an die Grenzfläche gedrängte, hydrophobe Partikel unterdrückt werden. Dies ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

4.6.3.4 Lösungsansätze zur Stabilisierung der Emulsionen

Prinzipiell gibt es drei Ansätze, mit denen man dem Zusammenbruch der Emulsionen durch Ausbildung hydrophober Domänen an der Grenzfläche entgegenwirken kann. Der erste Ansatz sieht die Absättigung der Grenzfläche durch die Zugabe von zusätzlichem SDS vor. Dieses darf nicht vor der Ultraschallprozedur zugegeben werden, da sonst im Emulgierungsschritt kleinere Emulsionströpfchen mit größeren spezifischen Oberflächen entstehen würden, die wiederum unvollständig bedeckte Grenzflächen enthalten würden. Wird SDS nachträglich zugegeben, so können die bestehenden Grenzflächen besser und sogar vollständig damit bedeckt werden. Dies kann auf drei verschiedene Weisen der Destabilisierung der Miniemulsionströpfchen entgegenwirken:

1. Die Oberflächenspannung und damit auch Grenzflächenenergie werden gesenkt.
2. Eine Agglomeration wird durch eine größere Dichte negativer Oberflächenladungen auf den Tröpfchen erschwert, da die repulsiven Kräfte beim Aufeinandertreffen zweier Tröpfchen größer werden.
3. Die SDS-Moleküle können bei vollständiger Grenzflächenbedeckung nicht so leicht zusammengedrängt werden und üben so einen größeren Widerstand gegen die Bewegung der Titandioxidpartikel an die Grenzfläche aus, sie erzeugen gleichsam einen Gegendruck.

Dabei darf jedoch auch nicht zu viel SDS eingesetzt werden, da es bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) zur Nukleation neuer Polymerisationsorte in SDS-Mizellen im Sinne einer klassischen Emulsionspolymerisation kommen kann. Dadurch würden neue, Titandioxid-freie Partikel erzeugt, die unerwünscht sind, zumal sie den Tröpfchen der Kompositminiemulsion das Monomer entziehen. Wie experimentell gefunden wurde, reicht eine Absättigung der Grenzflächen mit SDS jedoch nicht aus, solche Komposit-Miniemulsionen vor der Aggregation bzw. Koagulation zu schützen.

Deshalb wurde auch der zweite Ansatz zu ihrer besseren Stabilisierung verfolgt: Es wird hierbei ein Schutzkolloid, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon (PVP, 30000 g / mol) eingesetzt, das sich in der kontinuierlichen Wasserphase löst und um die Partikel herumlagert, wie dies in Abbildung 49 dargestellt ist. Dadurch kann das Zusammenhaften zweier Miniemulsionströpfchen an den durch die Polymerisation an die Grenzfläche gedrückten Nanopartikeln effizient verhindert werden, da diese außerhalb des Tröpfchens durch das Polymer sterisch abgeschirmt werden. Auch bei PVP ist es wichtig, eine geeignete Konzentration zu finden, um das System gut zu stabilisieren. Die ideale Konzentration reicht gerade aus, alle Grenzflächen mit PVP zu bedecken. Da PVP jedoch nur einen auf kurze Entfernung wirksamen Schutz der Partikel gegen die Agglomeration bietet, bietet es sich an, es mit dem Einsatz von zusätzlichem, nach der Emulgierung zugegebenem SDS zu kombinieren, das sich für eine Stabilisierung größerer Reichweite durch eine Vergrößerung der Grenzflächenladung eignet.

In Experimenten, in denen PVP eingesetzt wurde, konnten auch nach langen Polymerisationszeiten nur sehr schlechte Umsätze erzielt werden, wenn bei seiner Verwendung KPS als Radikalinitiator eingesetzt wurde. Dieser Initiator erzeugt nur Radikale in der Wasserphase, die zunächst so lipophob sind, daß sie zunächst einige Styrol-Monomereinheiten zur Bildung eines Oligostyrolradikals anlagern müssen, um dann aus der Wasserphase in die Styroltröpfchen eintreten zu können. Damit ist es nicht verwunderlich, daß PVP die Polymerisation verhindert, indem es den Radikaleintritt in die Tröpfchen durch Diffusion drastisch erschwert. Bereits bei einer Verzögerung des Radikaleintritts durch langsamere Diffusion in der PVP-Schicht können viele Radikale rekombinieren und stehen nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung. Dieses Problem konnte umgangen werden, indem AIBN als öllöslicher Initiator eingesetzt wird. Er ist eher lipophil als hydrophil und setzt seine Radikale überwiegend in der Ölphase frei, so daß ein Eintritt von Radikalen aus der Wasserphase nicht erforderlich ist – und somit auch nicht durch PVP gestört werden kann. Allerdings muß AIBN im Gegensatz zu KPS bereits vor der Emulgierung zugesetzt werden.

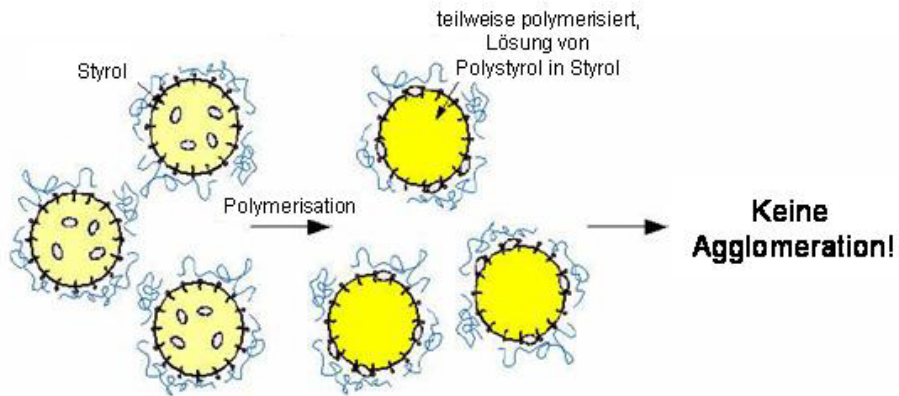


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Stabilisierung einer miniemulgierten Suspension während der Polymerisation durch PVP als Schutzkolloid.

Der dritte Ansatz zur Verbesserung der Stabilisierung ist die Verdünnung der Emulsion: Diese bewirkt einfach durch die Verminderung der Häufigkeit der Stöße der Miniemulsionströpfchen untereinander eine Einschränkung der Agglomeration.

4.6.3.5 Experimentelle Ergebnisse

In technischen Anwendungen interessiert weniger die Anordnung der in den Latexpartikeln eingeschlossenen Nanopartikel untereinander als eine makroskopisch gleichmäßige Verteilung im Polymerfilm. Um genau das einfach und schnell herauszufinden, eignet sich die Kreuzpolarisations-Lichtmikroskopie, die Objekte bis zu einer Größe von mindestens der Lichtwellenlänge (ca. 500 nm, eher 1 μm) auflösen kann. Für die Untersuchung werden nach den oben beschriebenen Stabilisierungsansätzen erzeugte Latizes auf einen Objektträger pipettiert und als dünne Schicht unter einem Deckplättchen eingetrocknet. Auch, wenn die Titandioxid-Nanopartikel zu klein sind, um im Lichtmikroskop aufgelöst werden zu können, so wird durch ihre Kristallstruktur doch die Ebene linear polarisierten Lichts gedreht. Dies ist nicht der Fall für das amorphe Polystyrol, so daß bei Betrachtung der Probe mit gekreuzten Polarisatoren die Bereiche hell erscheinen werden, in denen viele Anatas-Nanopartikel enthalten sind, während solche Bereiche dunkel erscheinen, die arm an Nanopartikeln sind. Dadurch sind die Beobachtungen der Kreuzpolarisations-Mikroskopie komplementär zu denen der normalen Lichtmikroskopie. Beispielhaft ist in Abbildung 50 im Bereich des verfilmten Polymers (roter Pfeil) ein Titandioxid-armer Bereich dargestellt, der in der kreuzpolarisierten Aufnahme (p) dunkel erscheint.

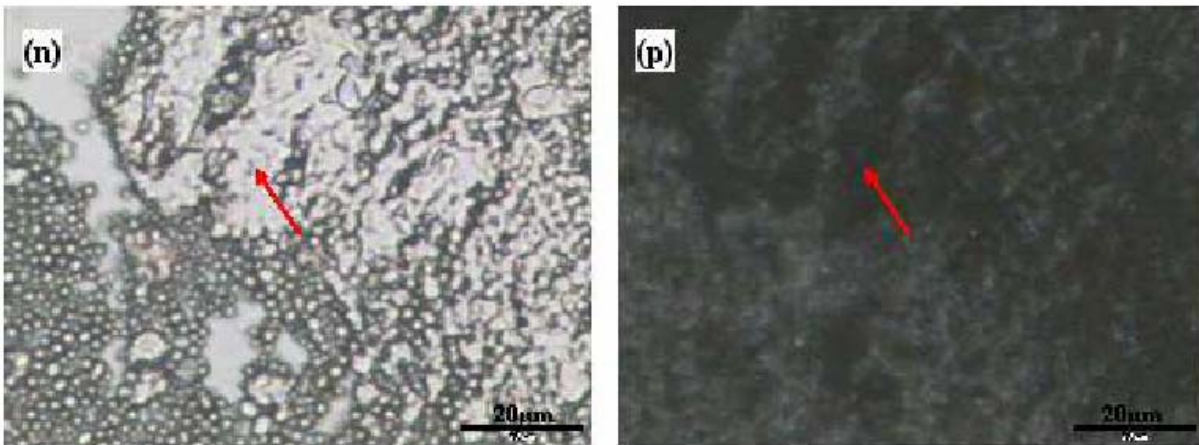


Abbildung 50: Darstellung derselben Probe bei Betrachtung unter dem Mikroskop bei Verwendung nicht polarisierten Lichts (n) und bei Kreuzpolarisation (p). Die beiden Bilder geben komplementäre Informationen zur Verteilung des polymeren Produkts (n) und zur Verteilung des Titandioxids innerhalb dieses Polymers. Im Bereich des verfilmten Polymers (roter Pfeil) ist die Titandioxid-Konzentration klein.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Mengen an PVP und SDS, wie es im vorangegangenen Kapitel für die Verbesserung der Stabilisierung von Miniemulsionen beschrieben wurde, kann der zuvor beobachtete Zusammenbruch der Miniemulsion verhindert werden. Durch Einstellung geeigneter Konzentrationen von SDS und insbesondere von PVP können gegenüber den in Abbildung 50 gezeigten deutlich verbesserte Kompositlatizes erhalten werden. Dabei können stets zwei grundsätzlich unterschiedliche Partikelgrößen nachgewiesen werden, die untereinander verhältnismäßig eng verteilt sind: Eine sehr kleine Spezies kann mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und der Elektronenmikroskopie (s. u.) nachgewiesen werden, sie hat typische Durchmesser von gut 50 nm. Eine zweite Größe wird wegen der deutlich geringeren Zahl der Partikel nicht von der dynamischen Lichtstreuung erfasst, doch sie ist licht- und elektronenmikroskopisch nachweisbar und hat Durchmesser von wenigen bis zu 20 bis 30 Mikrometern.

Abbildung 51 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlichen Kompositlatizes mit und ohne Kreuzpolarisation. Die Proben A, B und C unterscheiden sich lediglich in der Menge an zu ihrer Stabilisierung eingesetztem SDS, die PVP-Konzentration ist in allen drei Fällen gleich. Die Zugabe beider Substanzen erfolgte nach der Ultraschallprozedur und vor der Polymerisation. Sichtbar ist in allen Fällen lediglich die zweite Partikelspezies, da die zugegebene PVP-Menge gering genug war, um keine Depletion-Stabilisierung hervorzurufen und da die kleine Spezies nicht von der Lichtmikroskopie aufgelöst werden kann. Während in Probe A nochmals 50 % der für die Miniemulgierung eingesetzten SDS-Menge zugegeben wurden, waren es in Probe B 100 % und in Probe C 200 %. Es können mit diesen Werten die Bedeckungen der Partikelgrenzflächen mit SDS zu 30 %, 40 % bzw. 60 % abgeschätzt werden. Es zeigt sich, daß mit größerer Menge an zugesetztem SDS die Größe der unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Partikelspezies abnimmt, was besonders deutlich für Probe C zu sehen ist.

Die sich dadurch in Probe C bildende Verteilung des Titandioxids in dünnen Polymerschichten ist eindeutig gleichmäßiger als in Probe B und vor allem in Probe A, wie an der über die Abbildung gleichmäßigeren Drehung des polarisierten Lichts erkennbar ist (Probe C ist mit stärkerer

Vergrößerung dargestellt). Somit ist es durch den Einsatz geeigneter SDS-Mengen möglich, die Bildung sehr großer Kompositatexpartikel zu verhindern und dadurch wesentlich verbesserte Beschichtungen für die technische Anwendung zu erhalten.

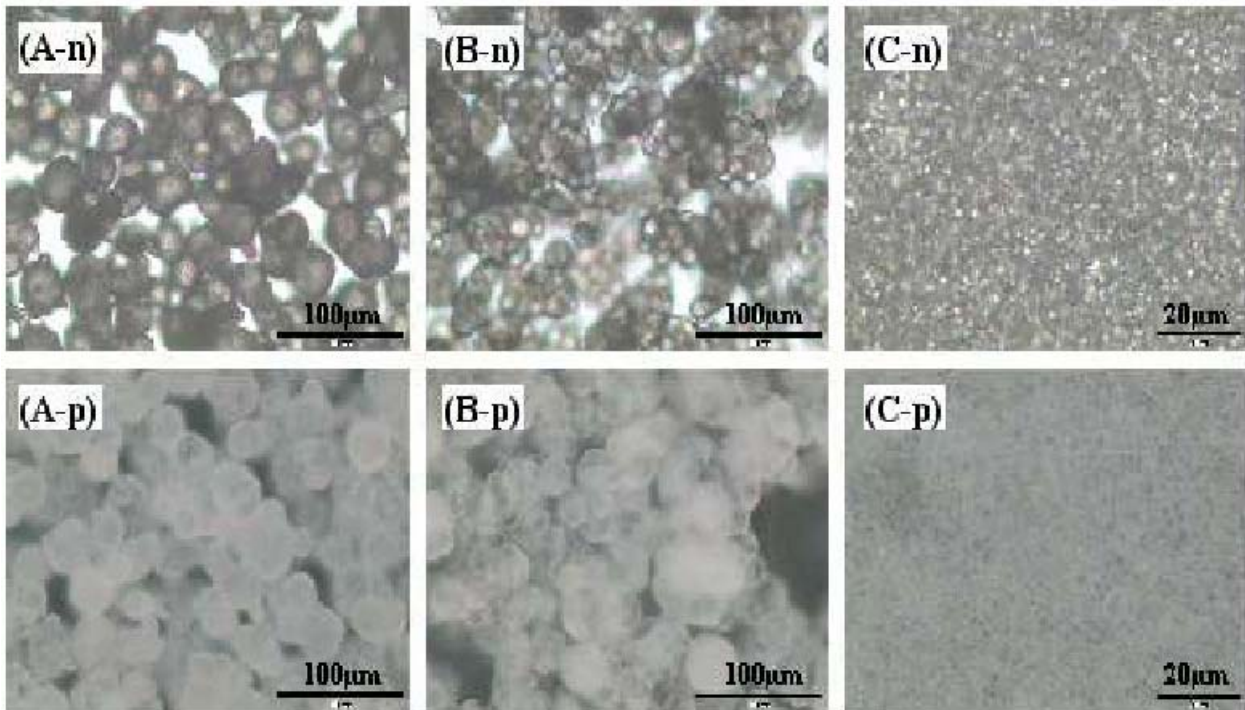


Abbildung 51: Lichtmikroskopische Abbildungen dreier Latizes ohne (n) und mit (p) Kreuzpolarisation. Die Proben wurden nach der im Text beschriebenen Methode hergestellt und nach der Ultraschallprozedur, vor der Polymerisation mit 50 % (A), 100 % (B) bzw. 200 % (C) der vor der Emulgierung zugesetzten SDS-Menge sowie jeweils einer gleichen Menge an PVP (1 % wt. bzgl. Miniemulsionsmasse) versetzt, als Ultrahydrophob wurde Hexadecan verwendet. Man erkennt eine deutliche Abnahme des Partikelradius mit zunehmender Menge des zugesetzten SDS. Die beste makroskopische Homogenität der Probe wird durch die geringen Partikelradien der Probe (C) erhalten.

Bei genauer Betrachtung insbesondere der Proben (A) und (B) in Abbildung 51 fällt auf, daß speziell die Grenzflächen der großen Latexpartikel unpolarisiertes Licht zu absorbieren scheinen und gleichzeitig die Polarisationsebene linear polarisierten Lichts zu drehen scheinen. Das deutet darauf hin, daß die großen Latexpartikel gerade auf ihrer Oberfläche reich an Titandioxid-Nanopartikeln sind, während ihr Inneres überwiegend aus Polystyrol zu bestehen scheint, das keinen Einfluß auf die Polarisationsebene des Lichtes hat. Eine genaue elektronenmikroskopische Untersuchung (SEM) des Latex (C) aus Abbildung 51 ergibt das in Abbildung 52 dargestellte Bild. Dabei zeigt sich, daß die Probe, wie bereits oben erwähnt, aus zwei Latexpartikel-Spezies unterschiedlicher Größe besteht. Die großen Latexpartikel sind – im getrockneten Film – von einer Schicht kleinerer Latexpartikel bedeckt. Es ist wahrscheinlich, daß diese kleinen Latexpartikel in wesentlich stärkerem Maße die Polarisationsebene linear polarisierten Lichtes drehen als die großen Partikel. Somit kann die oben beschriebene Beobachtung dahingehend gedeutet werden, daß große, Titandioxid-arme Polystyrolpartikel eine „Schale“ aus kleinen Titandioxid-reichen Polystyrolpartikeln besitzen.

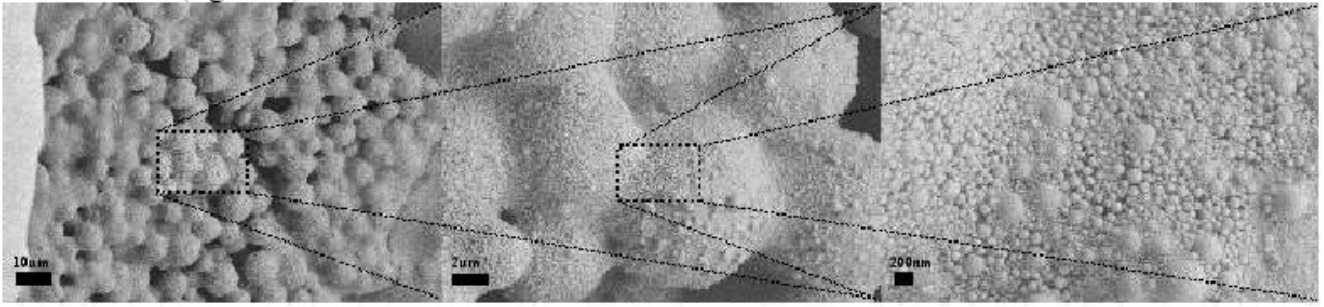


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Latex (C) in Abbildung 51 in drei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen. Man erkennt deutlich zwei Latexpartikelspezies mit unterschiedlichen Durchmessern.

Diese Interpretation wird gestützt durch die in Abbildung 53 dargestellte elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einiger Latexpartikel der kleinen Fraktion. Man kann eine verhältnismäßig dichte Bedeckung der Partikel mit sehr vielen, deutlich kleineren Titandioxid-Nanopartikeln erkennen. Möglich ist dies durch den deutlichen Kontrastunterschied zwischen etwas „durchscheinendem“ Polystyrol und den vollständig schwarz erscheinenden Übergangsmetalloxid-Nanopartikeln. Zudem bestätigt Abbildung 53 die zuvor gemachte Hypothese, daß die Titandioxid-Nanopartikel im Laufe der Polymerisation an die Grenzfläche der Miniemulsionströpfchen gedrückt werden.

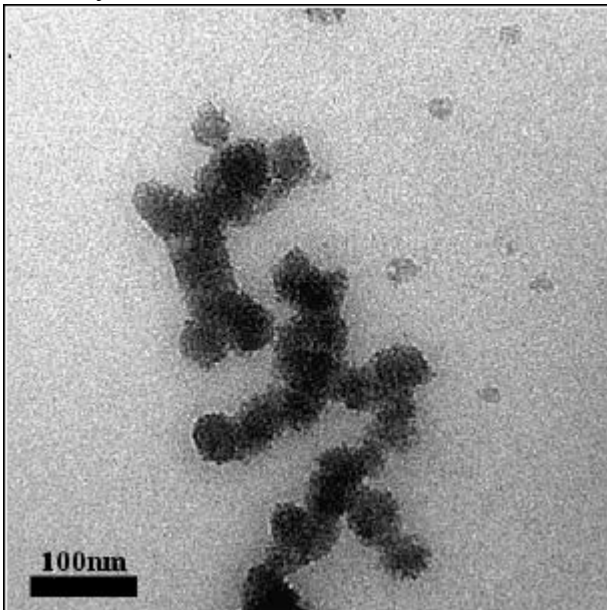


Abbildung 53: TEM-Aufnahme der kleinen Latexpartikelfraktion. Man erkennt, daß viele kleine Titandioxid-Nanopartikel an der Grenzfläche der Polymerpartikel positioniert sind. Die Verwendung von PVP in der Latexherstellung führt zu den etwas undeutlichen Partikelgrenzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Herstellung von stabilen Kompositlatizes nach dem oben beschriebenen Ansatz möglich ist, wenn sowohl eine Stabilisierung durch das Schutzkolloid PVP als auch durch eine verbesserte Bedeckung der Grenzfläche mit SDS nach der Ultraschallprozedur und vor der Polymerisation erfolgt. Die wesentliche Rolle des PVP scheint dabei in der Stabilisierung der Miniemulsion gegen die Aggregation und Koaleszenz zu liegen, die Rolle der Zugabe von zusätzlichem SDS besteht in einem deutlichen Einfluß auf den Durchmesser der großen Partikelspezies. Eine Verdünnung der Miniemulsion vor der Polymerisation hat keinen qualitativen Einfluß auf das Ergebnis, dadurch kann jedoch die Menge des Koagulums vermindert werden.

4.6.3.6 Das Modell der reaktionsinduzierten Bifurkation

In den oben beschriebenen Versuchen wurden Latexpartikel von zwei grundsätzlich unterschiedlichen, jedoch untereinander recht einheitlichen Durchmessern beobachtet. Der Durchmesser einer Partikelspezies ist erheblich größer als der bei der gewöhnlichen Styrol-Miniemulsionspolymerisation gefundene, der der anderen deutlich kleiner. Diese Ergebnisse erinnern stark an das Bifurkationsverhalten von hexadecan-stabilisierten Styrolminiemulsionen, die auch ohne Titandioxid-Nanopartikel zwei Tröpfchenpopulationen hervorbringen. Ebenso wie die reinen Polystyrollatizes sind auch die beschriebenen Kompositlatizes ausgehend von hexadecanstabilisierten Styrol-Miniemulsionströpfchen hergestellt worden, die aber zusätzlich hydrophobisierte Metalloxid-Nanopartikel enthielten. Im Falle der Kompositlatizes ist die Stärke der Bifurkation erheblich größer. Dieser Befund kann in Anlehnung an das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Bifurkationsmodell erklärt werden.

Prinzipiell könnten Latexpartikel von 20 bis 30 μm (siehe Abbildung 51 (A)) sowohl durch Reifung als auch durch Koaleszenz erzeugt werden. Die für beide Prozesse erforderliche Destabilisierung der Miniemulsion ist nach dem Modell der durch die Polymerisationsreaktion an die Grenzfläche der Tröpfchen gedrückten, hydrophoben Titandioxidpartikel verständlich. Für die Beantwortung der Frage, warum große Latexpartikel fast einheitlichen Durchmessers nicht aus einer Miniemulsion durch die Koaleszenz kleinerer Tröpfchen gebildet worden sein können, ist es wichtig, drei Kinetiken zu betrachten: die der Polymerisation, die der Agglomeration und die der Entmischung der im Styrol dispergierten Titandioxidpartikel.

In den Versuchen, in denen nicht mit zusätzlichem SDS und PVP stabilisierte, miniemulgierte Suspensionen polymerisiert wurden, brachen die Miniemulsionen durch Aggregation gefolgt von Koaleszenz zusammen⁷². Auch nach 24-stündiger Polymerisation war der Umsatz noch gering. Daraus geht hervor, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit vernachlässigbar langsam ist im Vergleich zur Kinetik der Agglomeration mit anschließender Koaleszenz.

Die in diesen Versuchen nur teilweise umgesetzte Styrolphase zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Titandioxidpartikel. Dies gibt Aufschluß über die Kinetik der Entmischung der Titandioxid-Nanopartikel aus der für sie kontinuierlichen Styrolphase: Sie ist zum Zeitpunkt der Agglomeration so langsam, daß die Polymerisation nicht zur weiteren Entmischung führt. Dieser Befund wird auf große Viskosität der Polystyrollösung zum Zeitpunkt der Koaleszenz zurückgeführt, durch die eine Diffusion der Titandioxid-Nanopartikel in der Polymerlösung kaum mehr möglich ist. Somit erfolgt die Destabilisierung der Emulsion erst zu einem Zeitpunkt, zu dem die Titandioxid-Nanopartikel bereits örtlich fixiert sind.

Unter der Annahme, daß die großen Latexpartikel durch eine Koaleszenz vieler kleiner Miniemulsionströpfchen gebildet werden, dürften die großen Partikel in ihrem Innern nicht ärmer an Titandioxid sein als außen. Betrachtet man aber die großen Partikel in Abbildung 51, so scheint

⁷² *Anmerkung:* Als Initiator wurde KPS hierbei eingesetzt. Dieser Initiator erscheint sinnvoll, weil seine Radikale in Abwesenheit von PVP ungehindert in die Tröpfchen eindringen und diese polymerisieren können. Nach dem Zusammenbruch der Emulsion ist KPS als wasserlöslicher Initiator fast wirkungslos für die Polymerisation. Mit KPS kann der Umsatz zum Zeitpunkt des Zusammenbruchs der Emulsion relativ leicht abgeschätzt werden.

ihr Kern aus annähernd reinem Polystyrol zu bestehen und arm an Titandioxid zu sein. Also kann eine Koaleszenz nicht ursächlich für diese großen Partikel sein.

Wird für das Auftreten großer Latexpartikel mit fast einheitlichem Durchmesser dagegen eine Bifurkation durch Ostwaldreifung angenommen, so muß die Kinetik der Ostwaldreifung deutlich schneller sein als die der Polymerisation: Dem Modell zufolge werden zunächst die Tröpfchen durch die in ihrem Innern ablaufende Polymerisation destabilisiert, was zur weiteren Ostwaldreifung führen kann. Nur, wenn die Geschwindigkeit der Ostwaldreifung größer ist als die der Polymerisation, können die Tröpfchen durch die Diffusion von flüssigem Styrolmonomer zu zwei unterschiedlich großen Tröpfchenpopulationen führen. Dies ist nicht mehr möglich, wenn das Styrol vollständig zu Polystyrol umgesetzt ist. Daß die Ostwaldreifung sehr viel schneller ist als die Polymerisation wird deutlich, wenn man die in hexadecan-stabilisierten Miniemulsionen sehr schnelle Bifurkation nach dem Ende der Ultraschallprozedur (weniger als fünf Minuten) mit der mehrstündigen Dauer der Polymerisationsreaktion vergleicht. Somit erscheint es plausibel, daß die Bifurkation durch die Destabilisierung der Miniemulsion infolge der an die Grenzfläche der Tröpfchen gedrängten Titandioxidpartikel vorangetrieben wird.

Mit diesem Modell der reaktionsinduzierten Ostwaldreifung kann nun auch erklärt werden, warum im Kern der großen Latexpartikel kaum Titandioxid enthalten ist. Dabei ist es wichtig, daß die hydrophobisierten Nanopartikel, ebenso wie das Ultrahydrophob unlöslich in der Wasserphase sind und somit ihr Miniemulsionströpfchen nicht verlassen können⁷³. Wächst die große Spezies an, so kann dies nur durch die Diffusion von Styrol erfolgen, das einer Vielzahl von kleineren Tröpfchen entzogen wird. Dadurch steigt die relative Konzentration an Titandioxid-Nanopartikeln in den kleinen Latexteilchen an, während sie in den großen abnimmt. In allen Tröpfchen wird das Titandioxid durch die Polymerisation des Monomers bereits vor der weiteren Ostwaldreifung an die Grenzfläche gedrückt und dort auch während der Reifung gehalten. Das Bild großer, besonders in ihrem Kern nanopartikelarmer und kleiner, nanopartikelreicher Latexpartikel ist somit Resultat der Ostwaldreifung.

Auch die Tatsache, daß SDS einen erheblichen Einfluß auf die Stärke der Bifurkation und somit die Größe der großen Tröpfchenpopulation hat ist nun verständlich: Durch mehr SDS wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt. Das liegt unmittelbar an der größeren Tensiddichte, kann aber auch mittelbar durch eine größere repulsive Kraft auf die an die Grenzfläche drängenden Titandioxid-Nanopartikel zurückzuführen sein. Werden dadurch weniger Nanopartikel an die Grenzfläche gedrückt oder die dort angelangten besser abgeschirmt, so hat dies eine Verminderung des reaktionsinduzierten, destabilisierenden Zuwachses der Grenzflächenspannung zur Folge und führt somit zur Ausbildung einer geringeren Größenspreizung durch Ostwaldreifung.

Eine mathematische Betrachtung der reaktionsinduzierten Bifurkation ist anhand der im vorangegangenen Abschnitt 4.5 dargestellten Potentialkurve möglich. Die an die Grenzfläche gedrückten, hydrophoben Titandioxid-Nanopartikel bewirken eine größere Netto-Grenzflächenspannung. Diese hat einen größeren Laplace-Druck zur Folge, der sich wie folgt berechnen lässt:

⁷³ *Anmerkung:* Die Nanopartikel bauen jedoch keinen relevanten osmotischen Druck in den Tröpfchen auf, da ihre Zahl im Vergleich zum niedermolekularen Ultrahydrophob sehr klein ist.

$$P_K = \frac{2\sigma(r)}{r} = \frac{2}{r} \left\{ \sigma_1 + \frac{A_2}{4\pi r^2} (\sigma_2 - \sigma_1) \right\} \quad \text{mit} \quad A_1 + A_2 = A$$

Diese Formel wurde aus der für die Berechnung des Laplace-Druckes verwendeten Gleichheit von Oberflächen- und Volumenarbeit hergeleitet. Darin sind P_K der Laplace-Druck, $\sigma(r)$ die Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius r , σ_1 die Grenzflächenspannung der anteilig mit SDS bedeckten Styrol-Wasser-Grenzfläche der Fläche A_1 , σ_2 die Grenzflächenspannung der ungeschützten, hydrophobisierten Metalloxid-Nanopartikel gegen Wasser und A_2 ihre Grenzfläche; die gesamte Grenzfläche des Tröpfchens ist A .

Die oben beschriebene erweiterte Gleichung zur Berechnung des Laplace-Drucks setzt sich aus zwei Summanden zusammen, deren erster der üblichen Formulierung des Laplace-Drucks mit $\sigma_1 = \sigma$ entspricht und deren zweiter als radiusabhängiger Korrekturterm der Oberflächenspannung beschrieben werden kann. Für sehr große Radien wird der Anteil der von hydrophoben Titandioxid-Nanopartikeln bedeckten Fläche im Vergleich zum Anteil der SDS-bedeckten Styrol-Wasser-Grenzfläche klein und geht in den normalen Laplace-Druck über. Der Korrekturterm wird Null für $\sigma_1 = \sigma_2$, was der Fall wäre, wenn die Grenzfläche der Metalloxid-Nanopartikel sich nicht von der SDS-bedeckten Grenzfläche unterscheiden würde.

Die veränderte Grenzflächenspannung hat keinen Einfluß auf den osmotischen Druck. Er wird wie im vorangegangenen Abschnitt berechnet:

$$\Pi = \frac{n^* RT}{\frac{4}{3} \pi r^3} \quad \left(\text{mit } \Pi - \text{osmotischer Druck, } n - \text{Zahl der Ultrahydrophobmoleküle, } R - \text{ideale Gaskonstante, } T - \text{Temperatur, } r - \text{Radius} \right)$$

Durch Subtraktion des osmotischen vom Laplace-Druck erhält man wiederum eine Potentialkurve. Sie ist in Abbildung 54 für ein typisches System zur Herstellung eines Kompositlatex mit und ohne Destabilisierung dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß sich durch an die Grenzfläche strebende, hydrophobe Titandioxid-Nanopartikel der Laplace-Druck erhöht und die Potentialkurve zu größeren Differenzdrücken verschiebt. Dadurch, daß sich der für die kleine Tröpfchenpopulation wichtige Bereich der Potentialkurve zu kleineren Radien hin verschiebt, wird, wie in Abschnitt 4.5.3.8 beschrieben, eine weitere Schrumpfung der kleinen Population durch Ostwaldreifung bewirkt. Die Ursache für diese Reifung ist das Bestreben der kleinen Partikel, das Niveau ihres Differenzdrucks nicht zu erhöhen. Die Wirkung der Reifung ist ein weiteres Anwachsen der großen Tröpfchenpopulation, das durch das von der kleinen zur Verfügung gestellte Styrol möglich wird. Dadurch kann das System einen neuen, niedrigeren Gleichgewichtsdifferenzdruck erreichen; die Größenspreizung wird nochmals verstärkt (siehe Abbildung 45).

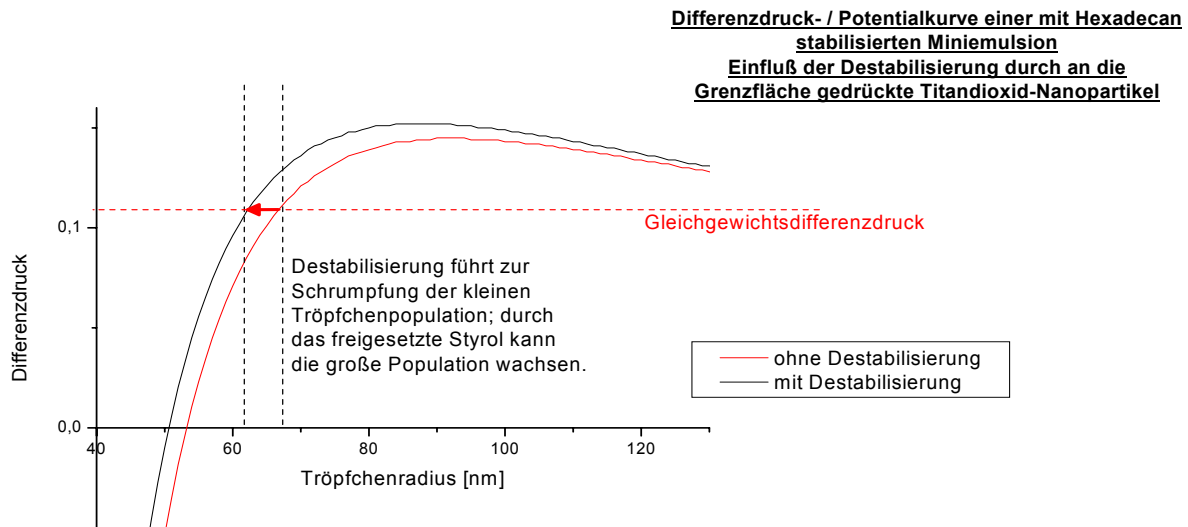


Abbildung 54: Differenzdruck- / Potentialkurven für eine typische Miniemulsion zur Herstellung eines Kompositlatex vor und nach der Destabilisierung durch an die Grenzfläche gedrängte, hydrophobisierte Titandioxid-Nanopartikel. Dabei wird angenommen, daß pro Tröpfchen 160 TiO_2 -Nanopartikel mit einem Radius von je 3 nm an die Grenzfläche gedrängt werden. Die Grenzflächenspannungen wurden zu $\sigma_2 = 44 \text{ mNm}^{-1}$ und $\sigma_1 = 10 \text{ mNm}^{-1}$ gewählt⁷⁴. Es wird von 250 mg eines idealen Ultrahydrophobs der Molmasse von Hexadecan in einem Miniemulsionsansatz von 30 g ausgegangen.

In Abbildung 54 sind die Potentialkurven einer Miniemulsion dargestellt, bei der die Grenzflächenspannung der Tröpfchen durch nachträgliche Zugabe von Tensid abgesenkt wurde. Dadurch wird auch die Energie des Gesamtsystems abgesenkt. Bedeutsam ist jedoch die Erkenntnis, daß die nachträgliche Zugabe von SDS das Bestreben einer Miniemulsion zur Bifurkation nahezu nicht verändert: Der Laplace-Druck hängt linear von der Grenzflächenspannung ab. Wird mehr SDS zugegeben, so sinkt die Grenzflächenspannung σ für die Berechnung des Laplace-Druckes auf einen niedrigeren Wert – und zwar im gleichen Maße bei den kleinen und großen Tröpfchenpopulationen wie auch am Potentialmaximum. Somit verschiebt die Zugabe von zusätzlichem SDS nicht wesentlich das für die Bifurkation bedeutsame Verhältnis vom energetischen Zugewinn durch weitere Größenspreizung zur Höhe der Potentialbarriere. Eine Ostwaldreifung kann dadurch nicht verhindert werden.

Vier Aspekte sind für die Einstellung einer weiter gespreizten, bimodalen Tröpfchengrößenverteilung ausschlaggebend:

1. Durch die Polymerisationsreaktion werden hydrophobe Titandioxid-Nanopartikel an die Grenzfläche gedrängt und destabilisieren so die Tröpfchen. Dadurch ist eine weitere Größenspreizung durch Ostwaldreifung zu erwarten.
2. Geht man von einer gleichen Zahl von Titandioxid-Nanopartikeln in den Tröpfchen der kleinen wie der großen Population aus, so wird der Anteil der dadurch destabilisierten Grenzfläche an der Gesamtgrenzfläche bei der kleinen Tröpfchenpopulation erheblich

⁷⁴ *Anmerkung:* In der Berechnung der Graphen in Abbildung 54 wurde die nachträgliche Zugabe von SDS berücksichtigt. Dadurch ist ein unmittelbarer Vergleich der Kurven mit denen im vorangegangenen Abschnitt nicht möglich. Dennoch gelten die Überlegungen zur Ausbildung einer Miniemulsion, die zwei Populationen unterschiedlicher Tröpfchenradien aufweist.

- größer sein als bei der großen. Dadurch ist auch verständlich, warum eine so deutliche Größenspreizung beobachtet wurde: Gerade die Tröpfchen der kleinen Population sind es, die durch die starke Destabilisierung weiter schrumpfen und so die Bifurkation vorantreiben.
3. Der Laplace-Druck hängt zwar linear von der Grenzflächenspannung – und somit von der Grenzflächenbedeckung mit Tensid – ab, für die Berechnung der Potentialkurve muß jedoch noch der osmotische Druck abgezogen werden. Infolgedessen wird durch Zugabe von zusätzlichem SDS das Potentialmaximum durch den osmotischen Term energetisch stärker abgesenkt als die Differenzdrücke der großen Tröpfchen. Dadurch können noch einige schrumpfende Tröpfchen der großen Population die Potentialbarriere überwinden, bevor sich der Gleichgewichtsdifferenzdruck einstellt; eine weitere Größenspreizung in hexadecanstabilisierten Systemen wird begünstigt.
 4. Ein stabiler Zustand von zwei stark größengespreizten Tröpfchenpopulationen wäre kaum denkbar, wenn die Destabilisierung der großen Tröpfchenpopulation nicht mit zunehmender Größe abnähme⁷⁵. Wird ein Tröpfchen dadurch destabilisiert, daß hydrophobe Titandioxid-Nanopartikel an die Grenzfläche gedrückt werden, so resultiert zwar daraus eine weitere Größenspreizung. Die Oberfläche der Titandioxid-Nanopartikel ist jedoch konstant und verändert sich nicht mit zunehmendem Tröpfchenradius. Dadurch wird für größer werdende Tröpfchenradien ihr Einfluß auf die Destabilisierung – und somit die treibende Kraft der Ostwaldreifung – immer kleiner. Es wird sich also eine stabile Größenverteilung mit zwei stärker gespreizten Tröpfchendurchmessern einstellen.

Die stabilisierende Wirkung der Zugabe von zusätzlichem SDS ist nicht unmittelbar aus der Verschiebung der Potentialkurve ersichtlich. Sie ist vielmehr auf eine größere Oberflächenladungsdichte zurückzuführen, die zu einer Stabilisierung langer Reichweite gegen Agglomeration und Koaleszenz führt (die Stabilisierung kurzer Reichweite wird effizient von PVP übernommen). Die deutliche Verringerung des Tröpfchendurchmessers der großen Population durch die nachträgliche Zugabe von größeren SDS-Mengen hat mit der Abschirmung der wirksamen, destabilisierenden Fläche der hydrophoben Titandioxid-Nanopartikel zu tun: Ist die Bedeckung der Styrol-Wasser-Grenzfläche mit Tensid gut, so werden auch die an die Grenzfläche gedrängten hydrophoben Bereiche besser abgeschirmt. Im Grenzfall wäre es sogar denkbar, daß die Titandioxid-Nanopartikel gar nicht durch die SDS-Adsorptionsschicht an die Grenzfläche zum Wasser heran kommen und damit die Emulsion überhaupt nicht destabilisieren können. Zusammenfassend können drei Stadien der Tröpfchengrößenverteilung beschrieben werden: Nach der Ultraschallprozedur sind alle Styroltröpfchen ungefähr gleich groß (gut 100 nm Durchmesser). Ebenso wie in reinen Styrol-Miniemulsionen tritt auch im Kompositsystem unmittelbar danach eine Bifurkation auf, die eine stabile, bimodale Größenverteilung von Tröpfchendurchmessern mit knapp 100 nm und solchen mit wenigen Mikrometern zur Folge hat. Durch die Polymerisationsreaktion wird das System schließlich weiter destabilisiert und erreicht durch Bifurkation – je nach nachträglich zugegebener SDS-Menge – die Größen von weniger als 100 nm bzw. einigen Mikrometern Tröpfchendurchmesser (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52).

⁷⁵ *Anmerkung:* Der oben beschriebene Korrekturterm ist umgekehrt proportional zum Tröpfchenvolumen.

4.6.3.7 Verbesserte Kompositlatizes durch Verwendung von o-Terphenyl

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, daß die Verwendung von o-Terphenyl (oTp) eine wesentlich verbesserte Stabilisierung von Styrolminiemulsionen bewirkt als Hexadecan. Auch die Größenspreizung der Kompositlatexpartikel dürfte auf einen Prozeß der Ostwaldreifung zurückzuführen sein. Sie sind Polymerisationsprodukte der beiden Populationen einer typischen, durch Bifurkation einer Miniemulsion erhaltenen bimodalen Tröpfchengrößenverteilung. Da oTp zur Einschränkung der Ostwaldreifung in normalen Styrolminiemulsionen geeignet ist, müssten mit ausreichend großen oTp-Konzentrationen aus folgenden zwei Gründen auch Kompositlatizes einheitlicherer Größenverteilung erzeugt werden können:

1. Durch die reaktionsinduzierte Destabilisierung der Tröpfchengrenzflächen wird bei der Polymerisation von hexadecastabilisierten Komposit-Miniemulsionen eine weitere Zunahme der ohnehin vorhandenen Bifurkation bewirkt. Da man beim Einsatz von oTp nach der Miniemulgierung eine sehr einheitliche, stabile Tröpfchengrößenverteilung erhält, ist zu erwarten, daß eine weitere Größenspreizung weniger ausgeprägt ist als in hexadecanstabilisierten Systemen. Dadurch dürften Kompositlatizes mit ebenfalls einheitlicherer Größenverteilung erzeugen werden können.
2. Aufgrund einer im Vergleich zu Hexadecan deutlich größeren osmotischen Aktivität sollte oTp besser geeignet sein, die Ostwaldreifung einzuschränken. Durch eine bessere osmotische Stabilisierung während der Reaktion werden eine schwächere Bifurkation und daher Kompositlatizes mit engerer Partikelgrößenverteilung erwartet.

Dazu wurden Versuche mit ausreichend großen oTp-Konzentrationen (500 mg pro Ansatz) ausgeführt. In Abbildung 55 sind lichtmikroskopische Aufnahmen so hergestellter Latizes ohne und mit Kreuzpolarisation dargestellt. Sie zeigen, daß auch bei Verwendung von oTp nach dem oben beschriebenen Verfahren Kompositlatizes hergestellt werden können. Bei diesen liegt der durchschnittliche Partikelradius deutlich unter der mit Lichtmikroskopie auflösbaren Grenze und damit deutlich unter 500 nm. Es sind keine Partikel von mehr als einem Mikrometer erkennbar. Das spricht dafür, daß oTp tatsächlich den reaktionsinduzierten Prozeß der Bifurkation einschränken oder sogar unterbinden konnte. Das Modell der Bifurkation ist somit auch auf die Beobachtungen bei der Polymerisation miniemulgierter Suspensionen anwendbar.

In Abbildung 55 sind Risse im Polymer erkennbar, die sich im Verlauf der Trocknung bilden. Diese Risse treten in regelmäßigen Abständen auf und sind unter dem Namen „periodic strains“ bekannt. In ihnen wird das polarisierte Licht durch Grenzflächeneffekte stärker gedreht als im Polymerfilm, sie erscheinen daher heller. Das Auftreten der Risse in Abständen von weniger als 100 µm deutet auf die Härte und Sprödigkeit des entstehenden Komposit-Polymerfilms hin. Solche Risse kommen in normalen Polystyrollatizes allenfalls mit wesentlich größeren Abständen vor und können auf die Härte der Titandioxidpartikel zurückgeführt werden, die die Materialeigenschaften des Kompositpolymers beeinflussen: Die mechanischen Eigenschaften von Kompositmaterialien liegen stets zwischen denen der Komponenten, aus denen sie aufgebaut sind.

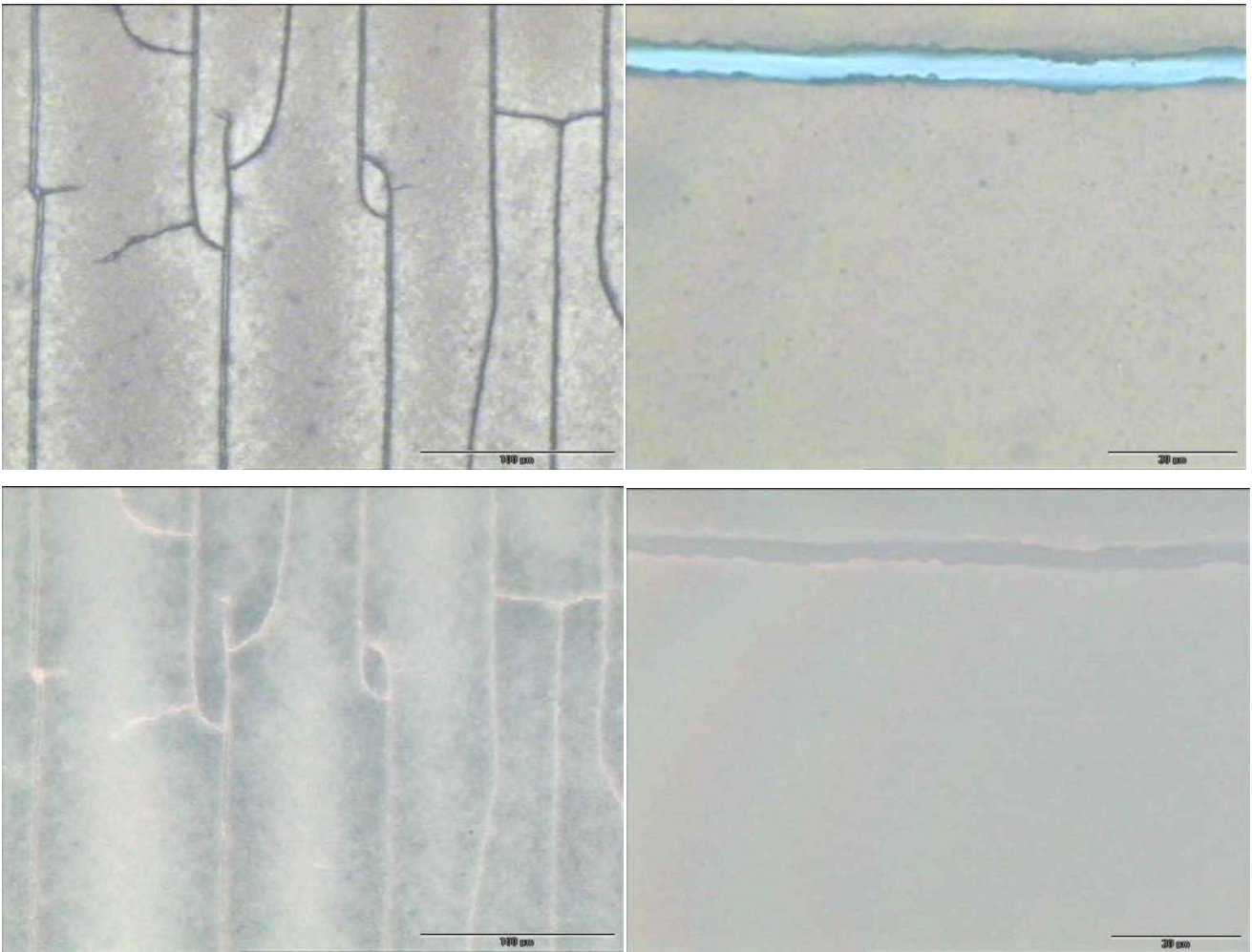


Abbildung 55: Lichtmikroskopische Abbildungen eines Latex ohne (oben) und mit (unten) Kreuzpolarisation in unterschiedlicher Vergrößerung. Die Proben wurden mit oTp stabilisiert. Der Gehalt an Titandioxid-Nanopartikeln entsprach 160 %, der an Ultrahydrophob 200 % der jeweils für Abbildung 51 eingesetzten Mengen.

Abbildung 56 ist eine SEM-Aufnahme desselben Latex. Sie zeigt eine fast einheitliche, relativ enge Größenverteilung der Latexpartikel mit sehr kleinen Durchmessern von etwas über 100 nm. Diese Spezies ist erwartungsgemäß deutlich größer als die kleine Teilchenpopulation in Abbildung 52, da sie nicht wie die Tröpfchen des hexadecanstabilisierten Systems im Rahmen der Bifurkation geschrumpft ist.

Somit konnte nachgewiesen werden, daß durch Verwendung von oTp statt Hexadecan eine Bifurkation der Miniemulsion verhindert wird. Dieses Ergebnis stützt nicht nur das Modell der reaktionsinduzierten Bifurkation, es zeigt auch, daß bei Verwendung von oTp als Ultrahydrophob Latizes einheitlich kleiner Partikelgrößen erzeugt werden können, die eine makroskopisch sehr gleichmäßige Verteilung der Titandioxidnanopartikel im Polymer erlauben.

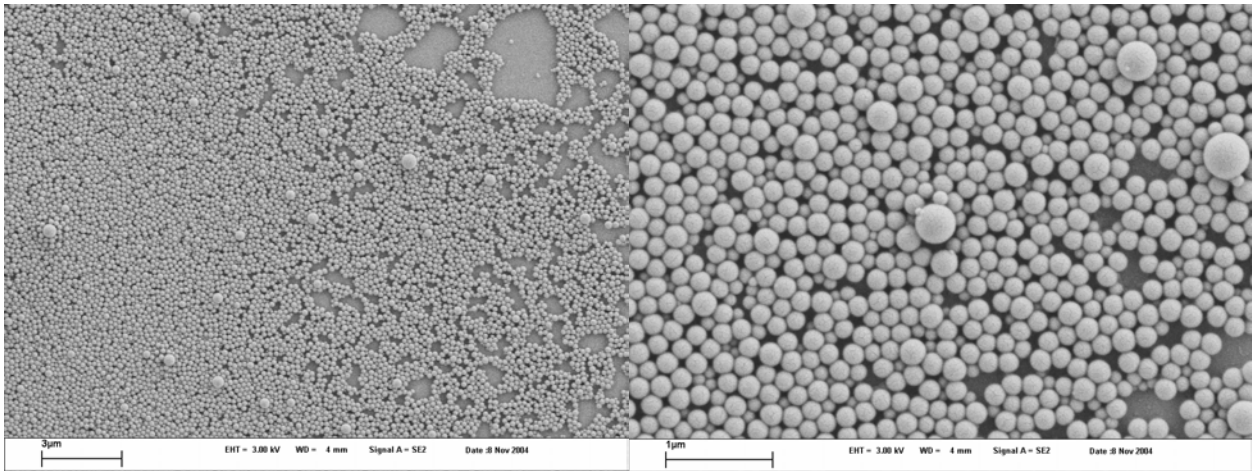


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel des in Abbildung 55 gezeigten Kompositlatex. Die Tröpfchen der miniemulgierten Titandioxidsuspension sind mit *o*Tp stabilisiert worden, was zu wesentlich kleineren Durchmessern und engeren Tröpfchengrößenverteilungen führt als in den Versuchen beobachtet, in denen Hexadecan als Ultrahydrophob verwendet wurde.

4.6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein neues Verfahren vorgestellt, um Komposit-Polymerlatizes mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation herzustellen. Dazu wurden Nanopartikel-Suspensionen in einem Monomer zunächst in einer Wasserphase miniemulgiert und die so erzeugten Suspensionströpfchen dann radikalisch polymerisiert. Durch Ausnutzung des Nanoreaktorkonzepts konnte eine Entmischung auf kleine Längenskalen beschränkt werden.

Um kristalline Metalloxid-Nanopartikel in einem organischen Monomer lösen zu können, wurde ein neuartiger Ansatz zu ihrer Hydrophobisierung entwickelt. Dieser bietet herkömmlichen Methoden gegenüber den Vorteil, daß die Bindungen der Funktionalisierungsreagenzien zur Partikeloberfläche auch bei der für die Miniemulgierung erforderlichen Ultraschallbehandlung nicht hydrolysieren. Zudem inhibiert die beschriebene Funktionalisierung radikalische Polymerisationen nicht, da dabei statt *o*-Dihydroxybenzolderivaten ein funktionalisiertes Silylchlorid eingesetzt wird.

Als Folge der Polymerisation ergab sich eine Destabilisierung der Miniemulsion. Eine verbesserte Stabilisierung der Grenzfläche wurde durch Zugabe eines Schutzkolloids und zusätzlichen Tensids erreicht. Dennoch wurden im Polymerlatex zwei Partikelpopulationen deutlich unterschiedlicher Durchmesser gefunden, die stark von der Menge des nach der Ultraschallprozedur zugegebenen Tensids abhängen. Zur Erklärung dieses Befunds wurde ein Modell der reaktionsinduzierten Bifurkation durch Ostwald-Reifung vorgestellt. Nach diesem Modell konnte die Stabilisierung durch den Einsatz von *o*-Terphenyl verbessert werden. *o*Tp kann im Gegensatz zu Hexadecan eine Bifurkation effektiv unterbinden. So konnten schließlich Kompositlatex-Partikel einheitlicher Größe erzeugt werden.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens ist, daß damit leicht und schnell in einer „ein-Topf“-Synthese lösungsmittelfreie Kompositlatizes hergestellt werden können. Da das Produkt ein Latex ist, kann es direkt als Anstrichmittel eingesetzt werden. Das dargestellte Konzept ist hervorragend für eine Vielzahl technisch interessanter Anwendungen geeignet, weil gleichsam modular viele unterschiedliche Monomere und Metalloxid-Nanopartikel in Latex eingebettet werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Mikrowellenstrahlung auf nanostrukturierte Systeme untersucht, die durch Miniemulsionsverfahren erzeugt wurden. Dabei wurden neuartige Phänomene sowohl an direkten als auch an inversen Miniemulsionen beobachtet und Entwicklungen zu ihrer praktische Nutzung im Bereich des Ingenieurwesens und der Polymerchemie durchgeführt.

Im *ersten Teil* der Arbeit wurde in direkten Styrol-Miniemulsionen eine freie radikalische Polymerisation durch kurze Temperaturpulse im Mikrowellenofen initiiert. Dabei wurden bei Einsatz der amphiphilen Azoinitiatoren AIBN und PEGA 200 außergewöhnlich große Umsätze bei gleichzeitig extrem hohen Molekulargewichten der Produkte erzielt. Zur Erklärung dieser Befunde, die dem klassischen Bild der freien radikalischen Polymerisation zu widersprechen scheinen, wurde das Modell der überlebenden Radikale („Surviving Radical Polymerization“) entwickelt. Danach werden in den Miniemulsionströpfchen durch kurze Temperaturpulse Radikale erzeugt, die ohne die Möglichkeit zur Rekombination in den Tröpfchen den Temperaturpuls überleben, dem sie ihre Entstehung verdanken. Weil daher bei hinreichender Sauberkeit für sie keine Möglichkeit der Termination besteht, wandeln sie das Monomertröpfchen, in dem sie „gefangen“ sind, vollständig zu hochmolekularem Polymer um.

Voraussetzungen für diesen Polymerisationsmechanismus sind eine schnelle und über die gesamte Miniemulsion gleichmäßige Erzeugung von Radikalen, eine große Zahl an Nanoreaktoren, wie sie z.B. in Miniemulsionen vorliegen, eine angemessene Reinheit des Systems und die Wahl eines passenden Initiators.

Das Potential für die industrielle Anwendung besteht in den hervorragenden Raum-Zeit-Ausbeuten, der Möglichkeit Polymerketten bisher unerreichten Molekulargewichts herzustellen und in der großen Flexibilität des Verfahrens: Durch den Zusatz von Additiven erlaubt es die Erzeugung von Polymer der gewünschten Kettenlänge, die Möglichkeit der Endfunktionalisierung konnte nachgewiesen werden. Die kontinuierliche Prozessführung in einer eigens dafür entwickelten Pilotanlage macht es besonders geeignet für eine Maßstabsvergrößerung: Es handelt sich hierbei um die erste, kontinuierlich in einem Rohrreaktor betriebene Heterophasenpolymerisation. Die Pilotanlage führt das Konzept des Pfropfenstromreaktors in die Mikrowellenreaktionstechnik ein. In künftigen Prozessen wird auf diese Weise durch Steuerung des Temperaturprofils und Nachführung von Additiven die genaue Einstellung polymodaler Molmassenverteilungen möglich sein.

Wissenschaftlich bedeutsam ist die Surviving Radical Polymerization als erstes wirklich lebendes System der freien radikalischen Polymerisation. Sie erlaubt die Herstellung von auf anderem Wege kaum erzeugbarem, ultrahochmolekularem Polymer. Scheinbar widersprüchlich zu allen anderen Systemen der freien radikalischen Polymerisation kann die Netto-Reaktionsgeschwindigkeit durch Transferenzen erhöht werden. Und es kann extrem hochmolekulares Polymer mit großem Umsatz durch kurze Temperaturpulse hoher Maximaltemperatur und bei Einsatz großer Initiatorkonzentrationen erzeugt werden.

Im *zweiten Teil* der Arbeit wurde das Aufheizverhalten inverser Miniemulsionen im Mikrowellenfeld untersucht und zu dessen Quantifizierung die dielektrische Spektroskopie verwendet. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß das Verhalten inverser Miniemulsionen mit

Tröpfchendurchmessern um 100 nm gut nach der Theorie des effektiven Mediums beschrieben werden kann. Erhebliche Abweichungen von diesem Verhalten treten bei Systemen mit Tröpfchendurchmessern von ungefähr 250 nm und mehr auf, obwohl auch diese so klein sind, daß ein effektives Medium vorliegen sollte. Diese Abweichungen werden auf einen Maxwell-Wagner-Effekt, zurückgeführt, der einen außerordentlich starken Relaxationsprozeß hervorruft. Er hängt von der Natur des eingesetzten Tensids und der Natur und Konzentration eines in den emulgierten Wassertröpfchen gelösten Elektrolyten ab. Die Tatsache, daß dieser Relaxationsprozeß unterhalb einer bestimmten Tröpfchengröße nicht mehr beobachtet werden kann, ist bislang nicht beschrieben worden. Sie gibt Aufschluß über den Ursprung der Relaxation und kann durch ein Modell erklärt werden, dem die Ausbildung einer ionischen Doppelschicht (Plasma) an der Grenzfläche zugrunde liegt. Durch ein elektrisches Wechselfeld im Bereich zwischen 100 MHz und 4 GHz kann dieses Plasma zu resonanten Schwingungen angeregt werden, die als Relaxation in der dielektrischen Spektroskopie gemessen werden. Mit abnehmenden Tröpfchendurchmessern kann es zur gegenseitigen Behinderung der auf gegenüberliegenden Tröpfchenseiten schwingenden Dipole kommen. Dies kann zur Abschwächung der Schwingung und im Grenzfall von Miniemulsionen mit weniger als 150 nm Tröpfchendurchmesser zur völligen Auslöschung des Effektes führen. Durch diesen Relaxationsprozeß können nun gezielt inverse Emulsionen durch Mikrowellenstrahlung erhitzt werden. Auch können Materialien mit völlig neuartigen Eigenschaften erzeugt werden, die selektiv und überaus wirkungsvoll Hochfrequenzstrahlung absorbieren. Potentielle Anwendungen könnten im Personenschutz oder für die Tarnung vor Radarüberwachungsanlagen (z. B. bei Tarnkappenflugzeugen – „stealth“) liegen. Eine weitere Anwendung ergibt sich, wenn in einem elastischen Polymerblock eingeschlossene Wassertröpfchen durch Mikrowellenabsorption bis über ihren Siedepunkt erhitzt werden: Durch den größeren Volumenbedarf des Wassers nach seiner Verdampfung sollte sich der Kunststoffblock ausdehnen und dadurch Arbeit verrichten können. Somit ist eine Anwendung dieses Kompositmaterials als künstlicher, expandierender Muskel denkbar.

Zur quantitativen Untersuchung dieses Relaxationsprozesses wurden Emulsionströpfchen mit Durchmessern benötigt, die durch herkömmliche Miniemulgierungsverfahren nicht herstellbar sind. Daher wurde eine Anlage zur kontinuierlich betriebenen Membranemulgierung entwickelt. Dabei wird die Wasserphase durch eine hydrophobisierte, mikroporöse Membran in eine kontinuierliche Phase gedrückt, die ein geeignetes Tensid enthält. Aus den Poren der Membran wachsende Wassertröpfchen lösen sich als Emulsionströpfchen ab und werden mit der an der Membranoberfläche vorbeiströmenden kontinuierlichen Ölphase fortgespült. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter konnten bei Variation der Porenweite Tröpfchen unterschiedlicher Größe mit jeweils monomodaler Tröpfchengrößenverteilung erzeugt werden. Das Verfahren wurde auch für die Herstellung direkter Emulsionen bei Verwendung hydrophiler Membranen erfolgreich eingesetzt. Die hergestellten Emulsionen zeichnen sich durch eine osmotische Stabilisierung gegen die Ostwaldreifung aus und können daher als Miniemulsionen eines neuen Größenbereichs bezeichnet werden. Ihre Langzeitstabilität ist außergewöhnlich gut. Vorteilhaft beim Membranverfahren sind die im Vergleich zu anderen Emulgierv Verfahren geringen Scherkräfte, durch die sowohl die Probe geschont als auch der Energiebedarf der Dispergierung gesenkt wird.

Im *dritten Teil* der Arbeit wurden durch zwei verschiedene Strategien Kompositpolymere erzeugt. Die wesentliche Herausforderung dabei ist, die Entmischung einer im Monomer dispergierten Phase durch Depletion-Destabilisierung zu verhindern, die durch die Entstehung von Polymerketten in der kontinuierlichen Phase auftreten.

Mit der ersten Strategie wurden Kompositpolymere mit submikrometergroßen Einschlüssen einer wässrigen Kochsalzlösung erzeugt, wie sie sich für den Einsatz als mikrowellen-betriebener, künstlicher Muskel eignen. Dazu wurde zunächst eine w/o-Miniemulsion hergestellt, bei der ein Monomer als kontinuierliche Phase eingesetzt wurde. Dieses wurde mit Hilfe einer radikalischen Polymerisation zum Polymer umgesetzt, da zahlreiche andere Polymerisationsmechanismen in Gegenwart von Wasser nicht anwendbar sind. Um die Phasenseparation der dispersen Wasserphase zu verhindern, wurden die Emulsionströpfchen durch Gelierung der kontinuierlichen Monomerphase vor dem Polymerisationsschritt immobilisiert. Für die Wahl des Gelators sind die Verwendbarkeit in Gegenwart von Wasser sowie der Temperaturbereich und die Stärke seiner Viskositätsänderung ausschlaggebend. Überdies darf er keine störenden Wechselwirkungen mit dem Tensid eingehen und es darf durch das gebildete Polymer keine Synärese des Gels hervorgerufen werden.

Zum Start der Reaktion wurde ein Photoinitiator verwendet, der durch Bestrahlung mit Licht auch bei den für das Vorliegen eines festen Gels ausreichend niedrigen Temperaturen Radikale freisetzen kann. Es wurde ein für die meisten Monomere geeigneter Photoinitiator gewählt, der überdies die Polymerisation großer Schichtdicken erlaubt.

Durch Cryo-SEM-Aufnahmen eines vernetzten Kompositpolymers wurden ausschließlich Tröpfchen mit Durchmessern von deutlich weniger als 1 μm Durchmesser nachgewiesen. Unabhängig von Mikrowellenanwendungen könnten derartige Kompositmaterialien in der Medizin als Depot für wasserlösliche Wirkstoffe eingesetzt werden, wenn als kontinuierliche Phase biologisch abbaubare Polymere verwendet werden. Ein solches Depot verspricht eine sehr gleichmäßige Wirkstofffreisetzung, da diese nicht, wie z.B. bei permeablen Nanokapseln, durch mit der Zeit abnehmende Konzentrationsgradienten schlechter wird. Durch den Abbau eines Kompositpolymers würde stattdessen ein Tröpfchen nach dem anderen mit definierter Wirkstoffmenge freigelegt. Solche Kompositmaterialien wären auch als Bau- und Beschichtungstoffe interessant, weil sie durch das eingeschlossene Wasser (oder andere, noch besser geeignete disperse Phasen) eine große Wärmekapazität besitzen.

Die zweite Strategie sieht die Herstellung von Komposit-Polymerlatizes mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation vor. Dazu werden zunächst Suspensionen von Nanopartikeln, die in einem Monomer dispergiert sind, in einer Wasserphase miniemulgiert und die so erzeugten Suspensionströpfchen dann radikalisch polymerisiert. Zwar wird eine Entmischung hier nicht verhindert, doch kann sie durch Ausnutzung des Nanoreaktorkonzepts auf die Größe der Miniemulsionströpfchen beschränkt werden. Um kristalline Metalloxid-Nanopartikel in einem organischen Monomer dispergieren zu können, werden ihre Oberflächen funktionalisiert. Dazu dürfen keine Radikalinhibitoren verwendet werden und die Funktionalisierung muß selbst während der Miniemulgierung hydrolysestabil sein.

Während der Polymerisation der Tröpfchen bricht jedoch die Miniemulsion zusammen. Das wird auf eine Depletion-Destabilisierung der Suspension der hydrophoben Metalloxid-Nanopartikel

zurückgeführt, durch die diese an die Grenzfläche der Tröpfchen gedrängt werden. Die daraus resultierende Destabilisierung der Tröpfchen konnte durch Zugabe zusätzlichen Tensids und eines Schutzkolloids vermindert werden, führte aber zu einer Bifurkation der Partikelgrößen des Kompositlatex.

Zur Erklärung der Bifurkation wurde ein umfangreiches Stabilitätsmodell der Miniemulsionen eingeführt, das auch einen gleichartigen Befund in hexadecan-stabilisierten Styrolminiemulsionen erklären kann. Ausgehend von einer annähernd einheitlichen Tröpfchenpopulation am Ende der Miniemulgierung erfolgt danach eine Reifung in nicht optimal osmotisch stabilisierten Miniemulsionen. Dadurch entstehen zwei Tröpfchenpopulationen mit unterschiedlichem Durchmesser, aber der gleichen Differenz aus Laplace-Druck und osmotischem Druck (gleichem chemischen Potential), d.h. die Stabilitätsbedingung der Miniemulsion ist erfüllt, gleichzeitig hat sich die Gesamtenergie des Systems vermindert. Eine Reifung bis zur vollständigen Phasenseparation wird durch eine Potentialbarriere in osmotisch stabilisierten Systemen unterbunden. Eine Bifurkation kann verhindert werden, wenn die osmotische Stabilisierung verbessert wird. Für Styrolminiemulsionen eignet sich dazu der Einsatz von o-Terphenyl, das im Gegensatz zu Hexadecan in jedem Verhältnis mit Styrol mischbar ist. Durch diese Modifikationen konnten Kompositlatex-Partikel einheitlicher Größe erzeugt werden.

Mit dieser Methode können in einer einfachen „Ein-Topf“-Synthese lösungsmittelfreie Kompositlatizes für die Anwendung in Beschichtungen hergestellt werden. Das Konzept ist durch den modularen Einsatz unterschiedlicher Monomere und Metalloxid-Nanopartikel vielseitig einsetzbar: So wird bei Verwendung von dotierten Indiumoxid-Nanopartikeln eine Verschiebung der aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums bekannten Plasmonen zu niedrigeren Frequenzen erwartet. In Analogie zur Plasmonenresonanz von Goldsolen wird für Halbleiter-Suspensionen eine Absorption im Mikrowellenbereich erwartet, die einen anderen Ursprung, jedoch eine ähnliche Wirkung hat.

Auch durch diese Partikel sollte die Einstellung einer gezielten Absorption von Radar- und Mikrowellenstrahlung möglich sein. Auch die Herstellung von Latizes mit besonderen dielektrischen Eigenschaften (bei Perowskit-Nanopartikeln (BaTiO_3 , BaZrO_3 , LiNbO_3)), Fluoreszenz-Eigenschaften (bei Seltenerdoxid-Nanopartikeln ($\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$)), photokatalytischen und antibakteriellen Eigenschaften (bei Titandioxid-Nanopartikeln, die an der Latexpartikel-Grenzfläche immobilisiert sind) und magnetischen Eigenschaften (bei Fe_3O_4 (als Magnetit) und Sm_2O_3) ist mit diesem Verfahren denkbar.

Zusammenfassend weist diese Arbeit auf das große Potential einer engen Verbindung von chemisch-physikalischer Grundlagenwissenschaft mit ingenieurwissenschaftlichen und kolloidchemischen Entwicklungen hin: Es konnten durch die Verwendung von Mikrowellenheizung sowohl für direkte als auch für inverse Miniemulsionssysteme neue Effekte erzielt werden, die eine Vielzahl technischer Anwendungen versprechen. Zum Verständnis der experimentellen Beobachtungen wurden drei chemisch-physikalische Modelle entwickelt und für die Anwendung und Untersuchung der Effekte wurden zwei neuartige, kontinuierlich betriebene Pilotanlagen gebaut sowie zwei Verfahren zur Herstellung von Kompositpolymeren entwickelt.

6 Experimenteller Teil

6.1 Die Herstellung von Styrol-Miniemulsionen für die Untersuchung der überlebenden Radikale

Zur Herstellung von Styrol-in-Wasser Miniemulsionen wurde eine Lösung von 74 mg SDS (wenn nicht anders angegeben) in 24 g deionisiertem Wasser hergestellt. In der zu dispergierenden Styrolphase wurden alle dem System zuzuführenden, hydrophoben Substanzen gelöst. Dies war in allen Fällen das Ultrahydrophob, üblicherweise 250 mg Hexadecan auf 6 g Styrol, bei Verwendung von o-Terphenyl (oTp) wurden für die Versuche der Surviving Radical Polymerization 500 mg oTp mit 5,75 g Styrol gemischt. Sollten hydrophobe Initiatoren (AIBN, V59, 3-Chloroperoxybenzoesäure, Bis (α , α - dimethylbenzyl)peroxid, t-Butylperbenzoat) oder Zuschlagstoffe (Dodecanthiol, Diphenyldisulfid, Phenylsulfon) zugesetzt werden, so wurden diese ebenfalls im Styrol gelöst. Sodann wurde die wässrige Phase zur Styrolphase gegeben und bei maximaler Rührleistung (> 1000 rpm) mit einem Magnetrührer über eine Stunde lang voremulgiert. Aus dieser Emulsion wurde der Magnetrührer entfernt und sie wurde unverzüglich im Eisbad für 140 s bei 90 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 45 °C mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfinger miniemulgiert. Die erhaltene Miniemulsion wurde innerhalb der nächsten Stunde ggf. mit wasserlöslichen Initiatoren (PEGA 200, KPS) und Zuschlagstoffen (DHBS, Ethanthiol, 2,2'-Thiodiethanol, 2,2,2 Tribromethanol) versetzt und entweder im Mikrowellenofen oder im Ölbad unter den angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Der Mikrowellenofen ist eine Ethos 1600 Labormikrowelle der Firma Mikrowellen-Laborsysteme MWS, die mit einem Thermoelement und einem Oberflächenthermometer den zeitlichen Temperaturverlauf während der Erhitzung auf einem Steuerungs- und Auswertungscomputer aufzeichnen kann. Der Umsatz von Styrol zu Polymer wurde gravimetrisch durch Trocknung über mindestens 24 Stunden einer eingewogenen Menge von 2 g Latex bei Raumtemperatur bestimmt.

6.2 Die Herstellung von oTp-stabilisierten Miniemulsionen

Das Verfahren ist analog der oben beschriebenen Herstellung von Styrol-in-Wasser Miniemulsionen. Einziger Unterschied war, daß als Ultrahydrophob statt 250 mg Hexadecan auf 6 g Styrol o-Terphenyl (oTp) eingesetzt wurde. Es wurden 250 mg oTp mit 6 g Styrol bzw. 500 mg oTp mit 5,75 g Styrol bzw. 1000 mg oTp mit 5,25 g Styrol gemischt und in einer gleichartigen SDS-Lösung vor- und miniemulgiert. Die radikalische Polymerisation erfolgte mit KPS bzw. AIBN (sofern PVP zugesetzt wurde) durch Erhitzung der Probe auf 72 °C für mehr als 12 Stunden.

6.3 Der Betrieb des kontinuierlichen Mikrowellen-Rohrreaktors

1. Entgasung des Rohrreaktors:

Der trockene, mit einer Schüttung aus Raschig-Ringen befüllte Mikrowellen-Rohrreaktor wurde bei ca. 0,3 bar Überdruck für 30 min. mit CO₂ gespült. Dabei waren die Verbindungsschläuche zwischen Pumpe und Reaktor und zwischen Reaktor und Kühler bereits angeschlossen und wurden ebenfalls von CO₂ durchströmt. Danach wurden die Schläuche mit einer Schlauchklemme solange verschlossen, bis Natronlauge (pH 11) mit 3,75 ml / min. in den CO₂-gefüllten Reaktor geleitet

wurde. Dadurch konnte das gesamte Gas chemisorbiert werden und man erhielt einen gasblasenfreien Reaktor, der dann mit deionisiertem Wasser gespült wurde, bis der pH darin neutral war. In allen Folgeschritten wurde jeglicher Eintrag von Luft in den Reaktor unterbunden.

2. Aufbau der Apparatur:

Der mit deionisiertem Wasser gefüllte Rohrreaktor wurde an Teflonbändern in den Probenraum der Labormikrowelle (Ethos 1600 Labormikrowelle der Firma Mikrowellen-Laborsysteme MWS) eingehängt. Dabei lag der Anströmboden ungefähr 5 mm unterhalb des Probenraumes. Am oberen Ende des Reaktors wurde Glaswolle eingesetzt, um ein Ausschwemmen der Füllkörper bei hohen Volumenströmen zu verhindern. Die zu erheizende Flüssigkeit wurde mittels einer Pumpe (Ismatec MCP Process IP 65 mit Pumpenkopf Ismatec CA 4) von unten nach oben durch den Mikrowellenreaktor und in den Spiralkühler gepumpt, dessen Kühlflüssigkeit im Gleichstrom aus einem Kryostaten (MLS CS-500 cryoLAB) geführt wurde.

3. Betrieb der Anlage:

Für den sicheren Betrieb der Anlage ist die Reihenfolge des Ein- bzw. Ausschaltens der einzelnen Apparaturen wichtig. Die Kühlmitteltemperatur des Kryostaten erreicht nach ca. 30 min. einen stabilen Wert von 3 °C, er wird zuerst eingeschaltet und zuletzt ausgeschaltet. Vor dem Einschalten der Mikrowelle muß die Pumpe laufen, damit keine Schäden durch das Verdampfen von erhitzten Flüssigkeiten im Reaktor auftreten. Die Pumpe wird daher auch erst nach dem Abschalten der Mikrowellenstrahlung ausgeschaltet. Um Probenmenge einzusparen, bietet es sich an, vor der Zugabe einer Styrol-Miniemulsion zunächst einen weitgehend stationären Zustand der ortsabhängigen Temperatur im Reaktor mit deionisiertem Wasser anzufahren. Bei dem Wechsel von Wasser zu Miniemulsion muß darauf geachtet werden, daß weder die Miniemulsion deutlich verdünnt wird, noch daß Luft in die Anlage eintritt. Dazu wird bei durchgehendem Pumpen das Fördermedium gewechselt, indem zu einem kleinen verbleibenden Rest des vorangegangenen Fördermediums eine große Menge des neuen zugegeben wird. Während der Erhitzung durch Mikrowellenstrahlung wird so von Wasser auf Miniemulsion und dann zurück auf Wasser gewechselt. Die Temperatur am Ausgang des Reaktors wird mit einem Digitalthermometer verfolgt.

Für den Wasserlauf wurde deionisiertes Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml / min durch den bei 1000 W betriebenen Mikrowellenwärmetauscher geleitet. Miniemulsionen wurden auf 35 °C vortemperiert und dann mit 1000 W Mikrowellenleistung bei einem Volumenstrom von 120 ml / min. erhitzt.

Die zu erheizenden Miniemulsionen und das Wasser wurden unter Vakuum entgast, indem bei Raumtemperatur der Druck 10 mal soweit abgesenkt wurde, daß die Flüssigkeit aufschäumte. Da die Temperatur des Kryostaten und der Volumenstrom des Kühlmittels nicht eingestellt werden kann, wurde er stets mit den werkseitig vorgegebenen Parametern von 130 – 140 l / h bei 3 °C betrieben.

6.4 Die Herstellung inverser Miniemulsionen für die Untersuchung des Aufheizverhaltens im Mikrowellenfeld

In den ersten Versuchen wurden 2g einer 1 M Kochsalzlösung in einer Lösung von 0,1 g; 0,2 g bzw. 1 g KLE-Tensid in 20 g Isopar M für eine Stunde bei mindestens 1000 rpm durch Magnetührung voremulgiert. Es wurden dafür die Tenside KLE 1 und KLE 4422 eingesetzt

(weitere Emulsionen wurden durch Membranemulgierung mit Lubrizol U hergestellt, s. u.). Aus dieser Emulsion wurde der Magnetrührer entfernt und sie wurde unverzüglich im Eisbad für 140 s bei 90 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 60 °C mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfänger miniemulgiert. Die erhaltene Miniemulsion wurde so bald wie möglich für die dielektrische Spektroskopie eingesetzt. Die geschüttelte Emulsion wurde aus 2 g einer 1 M Kochsalzlösung mit 0,2 g KLE 4442 in 20 g Isopar M ohne Ultraschallprozedur hergestellt und vor der dielektrischen Spektroskopie sorgfältig für eine Minute per Hand geschüttelt.

6.5 Der Betrieb der Membranemulgierungszelle

Vor der Inbetriebnahme der Membranemulgierungszelle wurden die Auflageflächen am Rande der Membran sowie die Oberseite der Kanalwandungen mit dem Dichtmittel Epple 28 bestrichen. Nach einem Tag erhielt man so einen abziehbaren Dichtfilm, auf den die Membran aufgesetzt werden konnte (bei asymmetrischen Membranen mit der feinporigen Seite nach unten).

Die asymmetrischen Korundmembranen wurden bereits oberflächenfunktionalisiert gekauft. Die Glassintermembran wurde vor jedem Experiment nach Cristov et al.^[136] hydrophilisiert. Dazu wurde 1. die trockene Membran in eine Lösung von 2 %wt. AOT in Ethanol für 2 Std. gelegt, 2. die so behandelte Membran mit deionisiertem Wasser gespült und darin für mindestens 12 Std. gelagert, 3. die Membran für 1 Std. bei 70 °C in 2 M HCl gelegt und 4. die Membran nochmals für mindestens 30 min. in reinem Wasser aufbewahrt.

Die kontinuierliche Phase wurde mit einer Schlauchpumpe (Ismatec MCP Process IP 65 mit Pumpenkopf Ismatec CA 4) durch den spiralförmigen Kanal unterhalb der Membran gefördert, so daß die Zuführung an der Außenseite lag und die Abführung der hergestellten Emulsion in der Mitte der Spirale bzw. der Membran. Vor Beginn jedes Experimentes wurde der Kanal mit der kontinuierlichen Phase gefüllt. In der kontinuierlichen Phase war das Tensid in den angegebenen Mengen gelöst. Für die Lösung von Lubrizol U in Isopar M ist eine Erhitzung auf 45 °C unter Rühren erforderlich.

Die zu dispergierende Phase wird von oben in den Glaszylinder gegossen und dann durch Stickstoff mit dem angegebenen Überdruck durch die Membran gedrückt. Dieser lässt sich an einem Druckminderer einstellen.

Am Ende eines Experiments (z. B. ein Parametersatz von transmembranem Überdruck und Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase) wird der Kanal unterhalb der Membran leer gepumpt und gespült, bis die austretende kontinuierliche Phase keine Tröpfchen mehr enthält (sie ist dann transparent und zeigt keine Lichtstreuung). Soll die zu dispergierende Phase gewechselt werden, so ist ein sorgfältiges Spülen auch der Membran mit großen Differenzdrücken (ca. 3 bar) notwendig.

Die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen in den Experimenten und die verwendeten Parametersätze sind im Ergebnisteil angegeben.

6.6 Die Herstellung von Kompositpolymeren mit Wassereinschlüssen

1. Die Herstellung von Polyurethanen in Gegenwart wässriger Miniemulsionströpfchen

Die organische Monomerphase für die Polyurethanherstellung wurde durch Lösung von 4,289 g im Mörser zerkleinertem Dodecandiol in 4,712 g Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 77 °C erhalten.

Diese Lösung wurde bis zur Polymerisation nicht unter 64 °C abgekühlt, um ein Ausfallen des Dodecandiols zu vermeiden. Es wurden 0,25 g Lubrizol U darin gelöst und 2 g einer wässrigen 1 M NaCl-Lösung durch 45 min. Rühren bei 67 °C darin voremulgiert. Die Miniemulgierung erfolgte mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfinger bei 90 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 80 °C unter Kühlung im Wasserbad für 120 s. Optional wurde nach dem Ende der Ultraschallprozedur ein Katalysator (Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat)) in der Reaktionsmischung durch Rühren gelöst. Die Temperatur bis zu vollständigem Umsatz im Ölbad wurde bei 67 °C gehalten.

2. Die Herstellung von LMA-Kompositpolymeren mit Kraton-Triblock-Copolymeren

3,0 g des Triblock-Copolymers Kraton G-1701 wurden in 16,75 g LMA bei durch Rühren bei 80 °C gelöst. Als Photoinitiator wurden 0,3 g Irgacure 819 eingesetzt (alternativ ist auch eine Mischung aus 0,4 g Benzophenon und 0,4 g Trioctylamin verwendet worden). Als Tensid wurden 0,354 g Lubrizol U verwendet. Es wurden 0,316 g Vernetzer (m-2-isopropenylbenzol) zugesetzt. In der so erzeugten kontinuierliche Phase wurden bei 80 °C 2 g wässrige 1 M Kochsalzlösung voremulgiert. (Die hohe Temperatur ist für eine ausreichend niedrige Viskosität erforderlich.) Die Miniemulgierung erfolgte mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfinger bei 90 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 90 °C für 120 s unter Kühlung im Wasserbad. Die Photopolymerisation erfolgte unter einer Quecksilber-Dampflampe in einem mit Hilfe eines Kryostaten auf -18 °C gekühlten Ethanolbad oder bei Raumtemperatur unter Sonnenlicht für 72 Stunden.

3. Die Herstellung von Styrol-Kompositpolymeren mit Kraton Diblock-Copolymeren

3,4 g des Diblock-Copolymers Kraton G-1701 wurden in 16,75 g Styrol bei durch Rühren bei 80 °C gelöst. Als Tensid wurden 0,233 g KLE 4442 verwendet. Es wurden 0,356 g Vernetzer (m-2-isopropenylbenzol) zugesetzt. In der so erzeugten kontinuierliche Phase wurden bei 80 °C 2 g wässrige 1 M Kochsalzlösung voremulgiert. (Die hohe Temperatur ist für eine ausreichend niedrige Viskosität erforderlich.) Die Miniemulgierung erfolgte mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfinger bei 90 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 90 °C für 120 s. Dabei wurde nach Bedarf mit einem Eisbad gekühlt. Nach Ende der Ultraschallprozedur wurden 0,8 g Photoinitiator (Irgacure 819) zugesetzt und die Probe im Eisbad abgekühlt. Die Photopolymerisation erfolgte unter einer Quecksilber-Dampflampe in einem mit Hilfe eines Kryostaten auf -18 °C gekühlten Ethanolbad oder bei Raumtemperatur unter Sonnenlicht für 72 Stunden.

4. Die Herstellung -Kompositpolymeren mit Tetrastearylammoniumbromid

Sowohl für die Gelierung von Styrol als auch für die von 2-Ethylhexylmethacrylat wurden in 5,0 g Monomer 0,35 g Tetrastearylammoniumbromid gelöst, indem die Mischung für 5 min. bei 105 °C gerührt wurde. Um eine Entmischung des Gelbildners zu verhindern, wurde in der Folge eine Temperatur von 60 °C nicht unterschritten. In dieser Lösung wurden weiterhin 104 mg m-2-isopropenylbenzol als Vernetzer, 60 mg der Polystyrol-Carbonsäure PS₂₂COOH als Tensid und 134 mg Irgacure 819 gelöst. Darin wurden in einem Voremulgierungsschritt (30 min.) 0,6 g einer wässrigen 1 M NaCl-Lösung mit einem durch NaOH eingestellten pH 12 dispergiert. Die Miniemulgierung erfolgte mit einem Branson 450 W Digital Ultraschallfinger mit einer Mikrospritze bei 30 % Amplitude und einer Maximaltemperatur von 90 °C für 210 s unter Kühlung im

Wasserbad. Die Emulsion wurde über 30 min. von 90 °C auf Raumtemperatur abgekühlt und bildete ein festes Gel. Für die Photopolymerisation wurde die Probe bei Raumtemperatur für zwei Stunden unter einer Quecksilberdampf Lampe aufbewahrt und für 72 Stunden durch Sonnenschein (bzw. Laborlicht) beschienen.

6.7 Die Herstellung von Kompositlatizes

1. Die Herstellung funktionalisierter Titandioxid-Nanopartikel

Für die in-situ-Funktionalisierung wurden 116 mg (680 µmol) Phenyl dimethylchlorosilan (PDCS) in 30 ml wasserfreiem Benzylalkohol gelöst. Sodann werden 1,5 ml Titantetrachlorid über ungefähr 15 min. langsam in diese Lösung mit einer Spritze unter ständiger Rührung eingetropt (zu schnelle Zugabe führt wegen der sehr exothermen Reaktion zum Sieden von Benzylalkohol). Dabei wird ein Schnappdeckelglas verwendet, das wegen der Gefahr des Überdrucks nicht fest verschlossen ist. Ein flockig wirkender Feststoff wird gebildet, dessen Farbe von der Funktionalisierung abhängt und der für PDCS rot ist. Er löst sich bei Erhitzung der Probe auf 70 °C für mehr als 12 Std. auf. Man erhält im Falle von PDCS und TOPO eine weiße Dispersion, bei t-Butylcatechol eine dunkelbraune. Die Dispersion wird bei 5500 rpm für 10 min. zentrifugiert und der flüssige Überstand abgenommen. Es ist wichtig, nicht zu stark zu Zentrifugieren, da ansonsten die Partikel aggregieren können. Auch bei der Trocknung solcher getrockneter Dispersionen kommt es zur Aggregation. Danach ist eine Redispergierung nicht möglich. Daher müssen die Suspensionen stets feucht gehalten werden (z. B. im Benzylalkohol der Synthese). Die Postfunktionalisierung mit PDCS erfolgt durch Dispergierung von 150 mg des Zentrifugats direkt im PDCS. Dazu wird die Dispersion für mindestens 2 min. in ein Ultraschallbad (Elma Transsonics Digital, 100% Leistung) gehalten (Achtung: HCl entweicht). Anschließend werden dazu 5,5 g Styrol gegeben und die Dispersion nochmals für 5 min. im Ultraschallbad behandelt. Es bildet sich eine weiße, opake Dispersion, die bei kleinen Titandioxid-Konzentrationen transparent wird.

2. Die Herstellung von Kompositlatizes

Die Herstellung von Miniemulsionen, in deren Tröpfchen Titandioxid-in-Styrol Dispersionen enthalten sind, erfolgt analog zu dem oben beschriebenen Verfahren: Die Wasserphase besteht aus 74 mg SDS in 24 g deionisiertem Wasser. In der unter 1. hergestellten Suspension werden 250 mg Hexadecan bzw. 500 mg oTp als Ultrahydrophob gelöst und ggf. 61 mg AIBN als Radikalinitiator. Diese organische Phase wird dann nach dem oben beschriebenen Verfahren für mindestens 1 Std. durch Magnetrührung bei 1250 rpm voremulgiert und mit einem Ultraschallfinger (Branson Digital Sonifier W-450D) für 2 min. bei 90% Amplitude miniemulgiert. Dabei wird wiederum eine Maximaltemperatur von 45 °C festgelegt, die Miniemulsion wird während der Ultraschallprozedur in einem Eisbad gekühlt. Ggf. werden nach der Miniemulgierung und vor der Polymerisation der wasserlösliche Initiator (KPS) sowie (u. U. in Wasser gelöst) zusätzliches SDS und PVP in den angegebenen Mengen zugegeben. Die Polymerisation wird über 12 Std. bei 72 °C im Ölbad ausgeführt.

7 Anhang

7.1 Methoden

7.1.1 Umsatzbestimmung

Der Umsatz von Styrol zu Polymer einer Probe wurde gravimetrisch durch Trocknung über mindestens 24 Stunden einer eingewogenen Menge von 2 g Latex bei Raumtemperatur bestimmt. Der Umsatz des Styrols wurde um den Blindwert korrigiert, der sich aus den nichtflüchtigen Komponenten (Ultrahydrophob, Tensid, Radikalinitiator, ggf. Zuschlagstoffe) ergibt. Üblicherweise konnte der Blindwert aus einer Blindprobe ermittelt werden. War dies nicht möglich, so wurde er berechnet.

7.1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die GPC-Messungen wurden mit Chloroform als Laufmittel mit einer Anlage der Firma Thermo Separation Products (TPS) durchgeführt, die mit einem RI- (Shodex RI-71) und einem UV-Detektor (Spectra 100 von Spectra-Physics) ausgestattet war. Die UV-Absorption wurde bei einer Wellenlänge von 241 nm gemessen. Die GPC war ausgestattet mit zwei hintereinander geschalteten Säulen (300 x 8 mm) vom Typ MZ-SDplus (5 µm Korngröße) mit den Porengrößen 10^3 und 10^6 Å (MZ Analysetechnik). Die Kalibrierung erfolgte mittels Polystyrol-Standards. Die Probenkonzentration betrug jeweils $5.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, in allen Fällen wurden jeweils 100 µl injiziert und die Proben vor der Aufgabe auf die Säule mit einem 0.45 µm Filter filtriert.

7.1.3 Lichtmikroskopie

Als Lichtmikroskop wurde ein Olympus BX 41 verwendet. Es wurden folgende drei Olympus-Objektive verwendet: (1) LM Plan I 50x 0.50 ∞ / 0; (2) Plan 20x 0.40 Ph1 Japan; (3) Plan 10x 0.25 Ph1 ∞ / -

Für die Aufnahmen der mikroskopischen Bilder wurde eine CCD-Kamera (Monacor CCD Colour Camera TV CCD – 460 COL) verwendet. Für die Kreuzpolarisationsmikroskopie standen zwei Polarisatoren zur Verfügung.

Die zu untersuchenden Miniemulsionen wurden auf einen Objektträger pipettiert und mit einem dünnen Deckplättchen aus Glas abgedeckt. Dadurch wurden dünne Schichtdicken erreicht. Üblicherweise wurden flüssige Emulsionen betrachtet. Speziell die Latizes mit eingeschlossenen Titandioxid-Nanopartikel wurden im getrockneten Zustand betrachtet.

7.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Morphologieuntersuchungen der Farbstoffkristalle wurde das Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Carl Zeiss (73446 Oberkochen) verwendet. Die Proben wurden durch Trocknen eines Tropfens stark verdünnter Farbstoffdispersion auf einer Glasplatte bei Normaldruck und Raumtemperatur präpariert, anschließend wurden die Proben mit Gold bedampft.

7.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen der Miniemulsionen und Dispersionen wurden mit Hilfe eines Zeiss 912 Omega Elektronenmikroskops bei 100 kV durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Tropfen der stark verdünnten Proben auf ein mit Kohle beschichtetes 400-mesh Kupfergrid aufgebracht und bei Raumtemperatur unter Normaldruck getrocknet. Es wurden keine elektronenkontrasterhöhenden Methoden verwendet.

7.1.6 Statische Lichtstreuung (SLS)

Die Molekulargewichte ausgewählter Proben der Surviving Radical Polymerization wurden mit der statische Lichtstreuung gemessen, die Auswertung der Daten erfolgte durch Auftragung in sog. Zimm-Plots. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von 15 ° bis 150 ° mit einem Aufbau der Firma ALV, Langen. Lichtquelle war ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser von Adlas, Modell DPY 42511 mit einer Ausgangsleistung von maximal 400 mW. Der Laserstrahl wurde auf eine 1 cm Quarzküvette in einem Toluolindexbad fokussiert und über ein durch einen Schrittmotor gesteuertes Goniometer (ALV SP-86) detektiert. Die Streuintensität wurde mit einem Photomultiplier (Thorn EMI, PM 28 b) registriert.

7.1.7 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung der Partikelgrößen mittels dynamischer Lichtstreuung wurde ein Nicomp particle sizer (Model 370, PSS Santa Barbara, CA, USA) verwendet, der als Lichtquelle mit einem He-Ne-Laser (Leistung 5 W, $\lambda = 632.8$ nm) ausgestattet ist. Das Streulicht wurde bei konstantem Streuwinkel von 90 ° in 64 Kanälen parallel aufgenommen und korreliert. Die Proben wurden im hochverdünnten Zustand gemessen, so daß bei voller Leistung eine Zählrate von ca. 300 kHz erreicht wurde. Die Messungen sind bei Temperatur von 25 °C durchgeführt worden, die Zeitdauer für ein Einzelexperiment betrug ca. 8 bis 15 min bis zu einer konstanten Streuintensität. Die angegebenen Teilchengrößen sind intensitätsgemittelte Werte.

7.1.8 Dielektrische Spektroskopie (Leipzig)

Direkte Impedanzmessung in einem Plattenkondensator-Aufbau ("Frequency-Domain" Spektroskopie)

1. High resolution dielectric Alpha-analyzer – 10^{-2} Hz to 10^7 Hz

Für die dielektrischen Messungen bei niedrigen Frequenzen wurden die Proben als Dielektrikum in runden Kondensatorplatten mit 20 mm Durchmesser und 100 µm Schichtdicke vermessen. Die Schichtdicke wurde durch Glasfäden entsprechenden Durchmessers eingestellt, die als Abstandshalter wirken. Die Messungen wurden zwischen unmittelbar vor der Messung polierten Kupferplatten ausgeführt. Die Miniemulsionen wurden durch Kapillarkräfte zwischen die Kondensatorplatten gesaugt. Die Messung konnte dadurch ungefähr 10 s nach dem Kontakt mit den Kupferplatten ausgeführt werden. Weitere Messungen der gleichen Probe wurden in regelmäßigen Abständen gemacht, um die zeitliche Konstanz der Spektren zu überprüfen.

2. Impedance Analyzer HP4291B – 1MHz to 1.8 GHz

Für die dielektrische Messung bei höheren Frequenzen wurde ein sehr ähnlicher Aufbau wie unter 1. verwendet. Allerdings wurden kleinere Kondensatorplatten ebenfalls aus Kupfer mit nur 5 mm

Durchmesser und einem ebenfalls durch Glasfäden eingestellten Durchmesser von nur 50 μm verwendet, um eine hinreichend kleine Kondensatorkapazität zu gewährleisten. Wegen der schwierigeren Handhabung der sehr kleinen Messanordnung konnte die Miniemulsion erst ungefähr zwei Minuten nach dem ersten Kontakt der Miniemulsion mit dem Kondensator vermessen werden. In regelmäßigen Abständen folgten weitere Messungen.

7.1.9 Dielektrische Spektroskopie (Adlershof)

Reflektometrische Impedanzmessung („Frequency-Domain“ Spektroskopie)

Als Messgerät wurde ein Rohde & Schwarz Netzwerkanalysator eingesetzt. Statt eines Plattenkondensators wurde die Probenkapazität am Ende eines Präzisions-Koaxialkabels („3.25mm diameter solid rigid probe“) verwendet. Die Miniemulsionen wurden ungefähr 30 Minuten vor der Messung geschüttelt. Durch Dichtedifferenzen sanken die Tröpfchen ab, es wurde die sedimentierte, konzentrierte Emulsionsphase ohne Rührung durch Eintauchen des Endes des Koaxialkabels vermessen. Am Netzwerkanalysator wurde ein Frequenzbereich von 40—4000 MHz eingestellt. Um das Rauschen zu vermindern wurde der Mittelwert aus 100 Einzelmessungen gebildet. Die Bandbreite war 1 kHz.

7.1.10 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der Flüssig- ^1H NMR-Spektren erfolgten an einem Bruker DPX-Spektrometer (400 MHz) mit deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel und bei Raumtemperatur. Zur Bearbeitung der Spektren wurde das Programm Win-NMR (Bruker) verwendet. Es wurden entweder ein interner Standard oder das Lösungsmittelsignal zur Kalibrierung der chemischen Verschiebung verwendet.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AIBN	Azo-bis(isobutyronitril) – thermischer Radikalinitiator
AOT	Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat – Tensid
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization (kontrolliert lebender Mechanismus)
CMC	kritische Miellbildungskonzentration
Cryo-SEM	Gefrierbruch-Rasterelektronenmikroskopie
DHBS	Dihydroxy-Benzolsulfonsäure, Kaliumsalz – als Retarder verwendet
DLS	Dynamische Lichtstreuung
GPC	Gelpermeationschromatographie (zur Bestimmung von Molmassen)
IPDI	Isophorondiisocyanat (für die Polyurethanherstellung)
ITO	mit Zinn dotiertes Indiumoxid mit Halbleitereigenschaften (engl.: Indium Tin Oxide)
KLE	Diblock-Copolymer-Tenside (aus einem hydrophoben Poly(ethylen-co-butylen)-Block und einem hydrophilen Polyetyhlenoxid-Block)
KPS	Kaliumperoxodisulfat – thermischer Radikalinitiator
LCST	(Lower Critical Solution Temperature) Temperatur, oberhalb derer ein Polymer in einem Lösungsmittel unlöslich wird
LED	Leuchtdiode (Light Emitting Diode)
LM	Lichtmikroskop
LMA	Laurylmethacrylat (Monomer)
M	Molarität einer Elektrolytlösung (mol / l)
MW	Mikrowelle
oTp	o-Terphenyl
o / w Emulsionen	direkte Emulsionen (Öl-in-Wasser-Emulsionen)
PDCS	Phenyldimethyl-Chlorosilan (Funktionalisierungsreagens)
PEGA 200	AIBN-Derivat, an den Oligoethylenoxid-Gruppen gebunden sind – thermischer Radikalinitiator
PEB	Poly(ethylen-co-butylen)
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon – als Schutzkolloid verwendet
RAFT	Radical Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (kontrolliert lebender Mechanismus)
Sdp.	Siedepunkt
SDS	Natrium-Dodecylsulfat (Tensid)

Abkürzung	Beschreibung
SEBS	Kraton-Triblock-Copolymer zur Gelierung organischer Phasen (Polystyrol-block-(ethylen-co-butylen)-block-styrol)
SEM	Raster-Elektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SFRP	Stable Free Radical Polymerization (kontrolliert lebender Mechanismus)
SLS	Statische Lichtstreuung
Smp.	Schmelzpunkt
SRP	Surviving Radical Polymerization – Polymerisation mit überlebenden Radikalen
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
THF	Tetrahydrofuran (organisch-polares Lösemittel)
TOPO	Trioctylphosphinoxid (Funktionalisierungsreagens)
UCST	(Upper Critical Solution Temperature) Temperatur, oberhalb derer ein Polymer in einem Lösungsmittel löslich wird
US	Ultraschall
V59	2, 2'-Azobis(2-methyl-butyronitrile) (hydrophober Azoinitiator– thermischer Radikalinitiator)
w / o Emulsionen	inverse Emulsionen (Wasser-in-Öl-Emulsionen)
%wt.	Gewichtsprozent
%vol.	Volumenprozent

7.3 Physikalische Größen und Konstanten

Symbol	Beschreibung
<u>Allgemein</u>	
M_w	Molekulargewicht
T	Temperatur
t	Zeit
ρ, ρ_m	Dichte
m	Masse
σ	Grenzflächenspannung
kT	thermische Energie (= Boltzmannkonstante * Temperatur)
R	ideale Gaskonstante
Λ_0	wirksame Äquivalentleitfähigkeit einer Elektrolytlösung
λ_0^+	Teiläquivalentleitfähigkeit der Kationen
λ_0^-	Teiläquivalentleitfähigkeit der Anionen
<u>Miniemulsionsstabilität</u>	
P_K	Laplace-Druck
Π	osmotischer Druck
ΔP	Differenzdruck eines osmotisch stabilisierten Tröpfchens
r	Radius (meist Tröpfchenradius)
n	Stoffmenge (hier meist Zahl der Ultrahydrophobmoleküle)
$\Delta\mu$	chemisches Potential (entspricht dem Differenzdruck ΔP)
a und b	substituierte Konstanten
\propto	kennzeichnet die Proportionalität
<u>Polymerisation</u>	
k_p	kinetischen Übertragungskonstanten
P_n	Polymerisationsgrades
C_M	Übertragungskonstante (auf das Monomer)
C_X	Übertragungskonstante (auf ein Transferenz-Molekül)
T_G	Glasübergangstemperatur
<u>Dielektrizität</u>	
ϵ^*	komplexe dielektrische Konstante
ϵ'	Realteil der komplexen dielektrische Konstante (die Kapazität)
ϵ''	Imaginärteil der komplexen dielektrische Konstante (der dielektrische Verlustfaktor)
$\epsilon(t)$	zeitabhängige dielektrische Konstante vor der Fourier-Transformation (in der Time-Domain-Spektroskopie)

Symbol	Beschreibung
$\varepsilon(\omega)$	frequenzabhängige, komplexe Dielektrizitätskonstante nach der Fourier-Transformation (in der Time-Domain-Spektroskopie)
δ	dielektrischer Verlustwinkel
N_A	Avogadro-Zahl
M	Molekulargewicht = M_w
α	molekulare Polarisierbarkeit
A	vorexponentieller Faktor im Arrhenius-Ansatz
ΔG	freie Aktivierungsenergie im Arrhenius-Ansatz (und freie Enthalpie bzw. Gibbs-Energie)
V_D	Volumen der dispersen Phase
V_c	Volumen der kontinuierlichen Phase
f	Volumenanteil der dispersen Phase
Index 1	kontinuierliche Phase
Index 2	disperse Phase

Reaktions- und Verfahrenstechnik

\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
d	Rohrdurchmesser
Δp	Druckverlust
η	dynamische Viskosität
L	Rohrlänge
V	Volumen
A	Querschnittsfläche eines Rohres; Wärmetauscherfläche
D	Durchmesser eines Reaktors / Kühlers
l	Länge eines Reaktors / Kühlers
r	Radius (hier eines zylindrischen Rohres im Reaktor / Kühler)
V^*	Volumenstrom
Q^*	Kühlleistung
ΔT	Temperaturdifferenz (im Wärmetauscher)
k_w	Wärmedurchgangskoeffizient
$\Delta\theta_m$	logarithmische Mittel der treibenden Temperaturdifferenz
C_p	Wärmekapazität
d_p	Porendurchmesser (der Membranen zur Membranemulgierung)
δ	Benetzungswinkel (an der drei-Phasen-Grenzfläche der Membran)
p_K	transmembraner Differenzdruck

Symbol	Beschreibung
<i>Mikroskopie</i>	
λ	Wellenlänge (z.B. des Lichtes)
d	Auflösungsvermögen
α	Öffnungswinkel
n	Brechungsindex
h	Plancksches Wirkungsquantum
m	Masse
v	Geschwindigkeit

7.4 Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Herkunft, Reinheit
<i>Für die Surviving Radical Polymerization</i>	
Styrol	Fluka (purum; $\geq 99\%$, stab. with 0.005% 4-tert-butylcatechol) wurde destilliert und bei -10 C gelagert.
Hexadecan	Aldrich (99%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
SDS	(Natriumdodecylsulfat) Aldrich (98%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
AIBN	(Azoisobutyronitril) Fluka (purum; $\geq 98\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
V 59	(2, 2'-Azobis(2-methyl-butyronitrile)) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
PEGA 200	wurde in unserem Hause hergestellt.
KPS	(Kaliumperoxodisulfat) Fluka (p.a.; $\geq 99\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
tert-Butyl perbenzoat	Fluka (pract.; $\geq 99\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Bis (α , α - dimethylbenzyl) peroxid	Merck-Schuchardt (for synthesis, $> 98\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
3-Chloroperoxybenzoesäure	Aldrich (57 – 86%, mit Restwasser) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
oTp	(o-Terphenyl) Merck (zur Synthese) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
2,2,2 Tribromethanol	Aldrich (97 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Ethanthiol	Aldrich (97 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
2,2'-Thiodiethanol	Aldrich (99+ %, für die Chromatographie) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Dodecanthiol	Aldrich (98 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Diphenyldisulfid	Fluka (technisch, $\geq 97\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Phenylsulfon	Aldrich (97 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
DHBS	(Dihydroxybenzolsulfonsäure, Kaliumsalz) Aldrich (technisch) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Chemikalie	Herkunft, Reinheit
<i>Für die Membranemulgierung</i>	
Epple 28	Epple E. Co & GmbH, Herrenberg-Gültstein
Epple 309	Epple E. Co & GmbH
Fit	Spülmittel wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Brij 30	Acros (C ₁₂ E ₄ – Lauryl-Tetraethylenoxid) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Lubrizol U	(Lubrizol OS#85737U), Lubrizol, Wickliffe, OH (USA) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
KLE-Tenside	wurden in unserem Hause hergestellt.
PAMPS	(Polyacrylamidopropylsulfonsäure) Acros wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Natriumchlorid	Merck (p. a.) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Magnesiumsulfat	Acros (wasserfrei, 97%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Salzsäure	Fluka (1 M Lösung in Wasser, Volumetriestandard)

Für die Polymerisation geliertes kontinuierlicher Monomerphasen

EHMA	(2-Ethylhexylmethacrylat) Acros (99%, stabilisiert) wurde über aktiviertem Aluminiumoxid-Pulver vom Inhibitor befreit.
Irgacure 819	Ciba Speciality Chemicals (1706662AE) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Tetraoctadecylammoniumbromid	Aldrich (98%, Br) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Kraton-Block-Copolymere	Kraton (technische Produkte) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.
Benzophenon	Aldrich (99%, GC) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Trioctylamin	Merck (zur Synthese) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
PS ₂₂ COOH	wurde in unserem Hause hergestellt.
LMA	(Laurylmethacrylat) Fluka (0,01 % Hydrochinon Monomethylether) wurde über aktiviertem Aluminiumoxid-Pulver vom Inhibitor befreit.
MMA	Aldrich, wurde destilliert und bei –10 C gelagert.
1,3-Diisopropenylbenzol	Aldrich (97%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
1,12-Dodecandiol	Aldrich (99%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Isophorondiisocyanat	Aldrich (98 %, cis-trans-Gemisch) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat)	ABCR, Karlsruhe (> 90%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Chemikalie	Herkunft, Reinheit
<i>Für die Polymerisation miniemulgierter Suspensionen</i>	
Styrol	Fluka (purum; $\geq 99\%$, stab. with 0.005% 4-tert-butylcatechol) wurde destilliert und bei -10 C gelagert.
SDS	(Natriumdodecylsulfat) Aldrich (98%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
KPS	(Kaliumperoxodisulfat) Fluka (p.a.; $\geq 99\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
AIBN	(Azoisobutyronitril) Fluka (purum; $\geq 98\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Benzylalkohol	Aldrich (99,8 %, wasserfrei) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
Titantetrachlorid	Aldrich (99,9 %, rauchend) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
PVP, K 30	(Polyvinylpyrrolidon, $M_w = \text{ca. } 40000\text{ g / mol}$) Aldrich ("special grade") wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
TOPO	(Trioctylphosphinoxid) Fluka ($> 90\%$) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
t-Butylcatechol	Aldrich (97 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.
PDCS	(Phenyldimethyl-Chlorosilan) Aldrich (98 %) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

7.5 Materialien und Geräte

Material, Gerät	Herkunft, Name
<i>Materialien</i>	
Schläuche	Ismatec, Wertheim-Mondfeld, Tygon F 5500 (ID 2,79 mm, Wandstärke 0,92 mm)
Schlauchverbinder	Ismatec ISM 559 aus PP (3,2 * 3,2, gerade)
Raschigringe	Hilgenberg GmbH Malsfeld 1 mm * 1 mm * 0,1 mm aus Borosilicatglas 3.3
Glassintermembran	ConSensus GmbH, Ober-Hilberstein (Porenweite 200 nm, Durchmesser 76 mm)
asymmetrische Membranen	HITK (Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e. V.) (Porenweiten 200 nm, 600 nm, 1000 nm, Durchmesser 76 mm, hydrophobisiert für aliphatische Lösungsmittel)
<i>Geräte</i>	
Labormikrowelle	MLS Mikrowellen Laborsysteme, Leutkirch, Ethos 1600
Kryostat	MLS Mikrowellen Laborsysteme, MLS CS-500 cryoLAB
Pumpe	Ismatec, Wertheim-Mondfeld, MCP Process IP 65
Pumpenkopf	Ismatec CA 4 (8 Rollen, 4 Kanäle) ISM 721
Ultraschallstab	Branson Ultrasound, Danbury, CT (USA), Branson Ultrasonifier W 450 Digital
Ultraschallbad	Elma Ultrasonics Corporation, Fremont, CA (USA), Elma Transsonics Digital

7.6 Danksagungen

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden von Juli 2002 bis Dezember 2004 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm ausgeführt. All jenen, die zum Gelingen der Versuche und Messungen sowie deren Verständnis beigetragen haben, möchte ich von Herzen danken. Nicht zuletzt ihrer Unterstützung ist das vorliegende Ergebnis zu verdanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Markus Antonietti, der als Ideengeber die Arbeit gefördert hat und gerade im zweiten Teil meiner Forschungsarbeit trotz seiner zahllosen Termine stets Zeit fand, mir als direkter Betreuer mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Ich bin ihm zugleich dankbar für die große Freiheit, die er mir auch bei der Verfolgung meiner eigenen Ideen zugestand.

Ebenso bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Katharina Landfester, die mir im ersten Teil meiner Doktorarbeit als direkte Betreuerin unzählige Anregungen gegeben und ein solides Fundament für das Verständnis der Kolloidchemie und speziell der Miniemulsionen vermittelt hat. Auch nach ihrem Umzug nach Ulm hat sie mir trotz der großen Entfernung stets bei Problemen weiterhelfen können.

Auch Herrn Dr. Klaus Tauer möchte ich für seine zahlreichen kritischen, vielfach kontroversen Anregungen danken, die sehr zu einem differenzierteren Verständnis des Verhaltens von Miniemulsionen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Kremer danke ich für sein sofortiges Interesse an den besonderen dielektrischen Eigenschaften inverser Emulsionen. Ihm und Herrn Prof. Dr. Kramer bin ich für die gute Zusammenarbeit bei deren Untersuchung dankbar. Besonders hervorzuheben ist auch die wertvolle Arbeit ihrer Mitarbeiter Julius Tsuwi und R. Sivaramakrishnan.

Herrn Dr. Markus Niederberger danke ich für seine Hilfe bei der Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln. Benjamin Rotenberg gebührt mein Dank für seine Arbeit bei der Herstellung von Kompositlatizes. Benedikt Brommer bin ich für seine Unterstützung bei der Untersuchung des Einflusses von Transferreagenzien auf die Erzeugung von überlebenden Radikalen verbunden.

Es ist Frau Marlies Gräwerts Verdienst, daß eine so umfassende Untersuchung der Polymerisation mit überlebenden Radikalen möglich war. Herr Dr. Hartmann und Frau Rona Pitschke haben für mich hervorragende Arbeit an der Elektronenmikroskopie, Frau Birgit Schonert bei der statischen Lichtstreuung und Herr Olaf Niemeier am NMR geleistet.

Für die wissenschaftlichen Diskussionen möchte ich besonders Frau Dr. Rumiana Dimova, Frau Dr. Ilka Bischofs und den Herren Dr. Bernd Smarsly, Dr. Helmut Schlaad, Dr. Charl Faul, Dr. Hans Börner sowie Dr. Andreas Erbe danken.

Ich bin Herrn Janiszewsky und Herrn Kretzschmar für die konstruktiven Vorschläge bei der Planung und die sehr hilfreiche Arbeit bei der Anfertigung der reaktions- und verfahrenstechnischen Anlagen dankbar.

Ich danke Frau Dr. Kosmella, Frau Heidi Zastrow, Frau Ines Laube und Frau Ursula Luban dafür, daß sie mir an unterschiedlichen Stellen geholfen haben. Besonders hat mir Herr Bodo Ryschka stets freundlich und unkompliziert bei konstruktiven Problemen zur Seite gestanden. Bei vielen, scheinbar kleinen, aber wichtigen Problemen der Bürokratie war Frau Pape eine unschätzbare Hilfe.

Frau Prof. Dr. Silvia Gross bin ich für ihre interessanten Anregungen und die Kooperation mit Italien dankbar und hoffe auf eine fruchtbare Fortführung der bereits begonnenen Zusammenarbeit.

Frau Regina Rothe bin ich zu großem Dank verpflichtet, da sie stets mit einem offenen Ohr für meine Belange als letztem Vertreter der Miniemulsionsgruppe in Golm da war und mich an vielen Stellen im Laboralltag unterstützt hat.

Meinen Kollegen Rivelino Montenegro, Oychai Tongcher, Liliana Ramirez, Georg Garnweitner, Hartmut Rettig, Anja Günther, Samira Nozari, Steffen Kozempel, Matthijs Ten Cate, Matthias Meier sowie von der Doktorandenvertretung Ilka Bischofs, Michelle Prevot, Wolfgang Wagermaier; Antje Reinicke, Katja Schulze und all den anderen danke ich von Herzen für die gute Atmosphäre, durch die mir das MPIKG stets in bester Erinnerung bleiben wird.

Für die mir kostenlos zur Verfügung gestellten Chemikalien und die eingehende Beratung bei ihrer Auswahl und Anwendung danke ich den Firmen Kraton, Ciba und Epple.

Mein spezieller Dank gilt meinen Eltern, die mich über so viele Jahre hinweg bis heute in allen Bereichen des Lebens tatkräftig unterstützt haben. Ihnen habe ich nicht nur zahllose Ideen und Anregungen sowie die Möglichkeiten, mein Weltbild im Ausland zu erweitern, sondern auch die Finanzierung meiner Ausbildung und meines Studiums zu verdanken.

Auch meiner Freundin Katharina möchte ich aufs Herzlichste danken. Sie verstand es stets, den notwendigen Ausgleich zur Beschäftigung mit der Wissenschaft zu schaffen und sie gab mir Kraft, wenn die Ergebnisse den Gesetzen der Natur gehorchten – und nicht meinen Wünschen.

8 Literatur

- [1] BMBF, www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php,
www.bmbf.de/pub/nanotechnologie_inno_fuer_die_welt_v_morgen.pdf **2004**.
- [2] *Handelsblatt* **20. 9. 2000**.
- [3] 16.02.2004), *ke Konstuktion + Engineering*.
- [4] D. Distler, *Wiley-VCH, Weinheim; New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto* **1999**.
- [5] D. F. Evans, H. Wennerström, *Wiley-VCH, Weinheim; New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto* **1999**.
- [6] W. I. Higuchi, J. Misra, *J. Pharmaceutical Sci.* **1962**, 459.
- [7] A. J. Webster, M. E. Cates, *Langmuir* **1998**, *14*, 2068.
- [8] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- [9] M. Willert, *Doktorarbeit, Universität Potsdam* **2001**.
- [10] S. A. Vitale, J. L. Katz, *Langmuir* **2003**, *19*, 410.
- [11] S. Brösel, H. Schubert, *Chem. Eng. Process.* **1999**, *38*, 533.
- [12] C. Bondy, K. Söllner, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 835.
- [13] T. J. Mason, *Ultrasonics Sonochemistry* **1992**, *30*, 192.
- [14] S. M. Joscelyne, G. Trägårdh, *Journal of Membrane Science* **2000**, *169*, 107.
- [15] U. Lambrich, G. Vladislavljevic, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76*, 376.
- [16] K. Suzuki, I. Shuto, Y. Hagura, *Food Sci. Technol. Int.* **1997**, *2*, 43.
- [17] K. Suzuki, K. Hayakawa, Y. Hagura, *Food Sci. Technol. Res.* **1999**, *5*, 234.
- [18] T. Kawakatsu, Y. Kikuchi, M. Nakajima, *JAOCs* **1997**, *74*, 317.
- [19] T. G. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **1997**, *13*, 4600.
- [20] L. Raleigh, *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *10*.
- [21] R. Landauer, *edited by J.C. Garland and D.B. Tanner AIP Conf. Proc. No. 49 (AIP, New York, 1978)* **1978**.
- [22] T. Graham, *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften* **1911**, 179.
- [23] H. D. Dörfler, *Springer Verlag Berlin Heidelberg New York* **2002**.
- [24] P. Terech, R.G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133.
- [25] Kraton, *Kraton Fact Sheet K0026 Global* **2000**.
- [26] P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *96*, 1.
- [27] K. Matyaszewski, J. Qiu, N. V. Tsarevsky, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **2000**, *38*, 4724.
- [28] J. Qiu, T. Pintauer, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, B. Charleux, J. P. Vairon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7310.
- [29] H. d. Brouwer, J. G. Tsavalas, F. J. Schork, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2000**, *33*.
- [30] P. J. MacLeod, R. Barber, P. G. Odell, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *Macromolecular Symposia* **2000**, *155*, 31.
- [31] C. Farcet, M. Lansalot, B. Charleux, R. Pirri, J. P. Vairon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8559.
- [32] M. Szwarc, M. v. Beylen, *Chapman and Hall, New York* **1993**.
- [33] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie - eine Einführung, VCH* **1997**.
- [34] F. Hofman, *(Farbenfabriken Bayer)* **1909**.
- [35] K. Gottlob, *Gummi-Z* **1919**, *33*, 508.
- [36] K. Gottlob, *Gummi-Z* **1919**, *33*, 534.
- [37] R. Gilbert, *Academic Press Inc., San Diego* **1995**.
- [38] D. C. Blackley, *Polymer Latices*, 2nd ed., Chapman & Hill, London, **1997**.
- [39] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428.
- [40] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 217.
- [41] W. J. Priest, *J. Phys. Chem.* **1952**, *55*, 1077.

- [42] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1976**, *49*, 536.
- [43] R. M. Fitch, C. H. Tsai, *Polymer Colloids* **1971**.
- [44] J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technology* **1976**, *49*, 536.
- [45] W. V. Smith, R. H. Eward, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592.
- [46] E. VivaldoLima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, A. Penlidis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*.
- [47] M. Hager, F. Currie, K. Holmberg, *Colloid Chemistry II* **2003**, *227*, 53.
- [48] J. Sjoblom, R. Lindberg, S. E. Friberg, *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, *65*.
- [49] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1973**, *11*, 503.
- [50] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- [51] N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682.
- [52] K. Landfester, R. Rothe, M. Antonietti, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1658.
- [53] K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, *21*, 820.
- [54] K. Landfester, *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 896.
- [55] M. Barrère, F. Ganachaud, D. Bendejacq, M. A. Dourges, C. Maitre, P. Hémerly, *Polymer* **2001**, *42*, 7239.
- [56] M. Barrere, C. Maitre, M. A. Dourges, P. Hemery, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7276.
- [57] M. Barrere, K. Landfester, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119.
- [58] M. Barrere, K. Landfester, *Polymer* **2003**, *44*, 2833.
- [59] J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **1865**, *155*:459.
- [60] J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **1868**, *158*:643.
- [61] H. M. S. Kingston, S. J. Haswell, *American Chemical Society professional reference book* **1997**, *III*.
- [62] C. J. F. Böttcher, *Elsevier, Amsterdam* **1973**, 173.
- [63] P. Lindström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron Letters* **2001**, *57*.
- [64] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 1207.
- [65] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* **2004**, *6*, 128.
- [66] S. Caddick, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10403.
- [67] C. R. Buffler, *Microwave Cooking and Processing; Van Nostrand Reinhold, New York* **1993**, *1*.
- [68] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 279.
- [69] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. So. Rev* **1998**, *27*, 213.
- [70] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *1992*, 674.
- [71] K. R. Seddon, *Kinet. Katal.* **1996**, *37*, 743.
- [72] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [73] F. Langa, P. d. l. Cruz, A. d. l. Hoz, A. Daz-Oriz, E. Diez-Barra, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, *4*, 372.
- [74] J. G. P. Binner, N. A. Hassine, T. E. Cross, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 5389.
- [75] J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre, C. Marchand, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 2363.
- [76] D. Stuerge, K. Gonon, M. Lallemand, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6234.
- [77] M. Adelt, *Doktorarbeit, TU-Berlin* **2000**.
- [78] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Reviews in Physical Chemistry* **2000**, *19*, 409.
- [79] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 329.
- [80] L. D. Broglie, *Masson & Cie. (Paris)* **1924**.
- [81] E. Ruska, *Angewandte Chemie - International Edition in English* **1987**, *26*.
- [82] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography, Sringer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York* **1999**.

- [83] F. Kremer, A. Schönhal, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **2003**.
- [84] F. I. Mopsik, **55** **1985**.
- [85] J. Pugh, T. Ryan, *IEE Convergence on Dielectric aterials, Measurements and Applications* **1979**, 177, 404.
- [86] R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *J. Appl. Phys* **1989**, 65, 901.
- [87] F. Kremer, D. Boese, G. Maier, E. W. Fischer, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1989**, 80, 129.
- [88] A. A. Volkov, G. V. Kozlov, A. M. Prokohorov, *Infrared Millimeter Waves* **1989**, 29, 747.
- [89] U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand, A. Loidl, *Ferroelectrics* **2001**, 249, 89.
- [90] F. Kremer, A. Poglitsch, D. Böhme, L. Genzel, *Infrared Millimeter Waves* **1984**, 11.
- [91] R. Correa, G. Gonzalez, V. Dougar, *Polymer* **1998**, 39, 1471.
- [92] J. Palacios, C. Valverde, *New Polymeric Materials* **1996**, 5, 93.
- [93] J. M. Asua, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1283.
- [94] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1991**, 24, 1629.
- [95] R. Walz, B. Bohmer, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 2527.
- [96] K. Tauer, K.-H. Goebel, S. Kosmella, K. Stähler, J. Neelsen, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 31, 107.
- [97] S. Biggs, F. Grieser, *Macromolecules* **1995**, 28, 4877.
- [98] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Discoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3267.
- [99] M. Farina, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1987**, 10/11, 255.
- [100] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach, Academic Press. London* **1995**.
- [101] T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4510.
- [102] G. M. Burnett, *Quart. Rev. (London)* **1950**, 4, 292.
- [103] C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1948**, 192, 309.
- [104] H. Y. Parker, D. G. Westmoreland, H. R. Chang, *Macromolecules* **1996**, 29, 5119.
- [105] J. L. Bolland, H. W. Melville, *Österreichische Chemiker-Zeitung* **1939**, 10, 201.
- [106] K. Tauer, N. Oz, *Macromolecules* **2004**, 37, 5880.
- [107] N. G. Saha, U. S. Nandi, S. R. Palit, *Chem. Soc.* **1958**, 12.
- [108] G. P. Scott, J. C. Wang, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1314.
- [109] J. W. Breitenbach, *Z. Elektrochem.* **1956**, 60, 286.
- [110] R. A. Gregg, D. M. Alderman, R. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3740.
- [111] T. Otsu, *Radical Polymerization - I, Kapakudojin, Koyoto* **1971**, 143.
- [112] Y. Minoura, T. Sugimura, T. Hirahara, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1967**, 70, 357.
- [113] I. Aizpurua, J. Amalvy, M. J. Barandiaran, J. C. d. l. Cal, J. M. Asua, *Macromol. Symp.* **1996**, 111, 121.
- [114] D. T. Barnett, F. J. Schork, *Chem. Engng. commun.* **1989**, 80, 113.
- [115] M. Apostel, W. Pauer, H. U. Moritz, J. Kremeskotter, K. D. Hungenberg, *Chimia* **2001**, 55, 229.
- [116] S. AG, *Duran - das Laborglas (Katalog)*, www.schott.com/labware/german/download/ **2005**.
- [117] *Nachrichtentechnische Vertriebsgesellschaft*, www.ntv.de/files/01werkstoffe.htm **2004**.
- [118] G. Brunner, *Vorlesung Thermische Verfahrenstechnik - I*.
- [119] K. Tauer, M. Antonietti, L. Rosengarten, H. Müller, *Macromol. Chem. Phys* **1998**, 199, 897.
- [120] I. Kühn, K. Tauer, *Makromolecules* **1995**, 28.
- [121] K. Tauer, A. G. Ramirez, R. G. Lopez, *C. R. Chemie* **2003**, 6, 1245.
- [122] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edn.* **1978**, 16, 1953.
- [123] K. W. Wagner, *Arch. Elektrotech.* **1914**, 2, 371.
- [124] J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetis. Clarendon, Oxford* **1892**, 1, 452.

- [125] R. W. Sillars, *J. Inst. Elect. Engrs.* **1937**, 80, 378.
- [126] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1904**, 203, 385.
- [127] A. Priou, *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials, PIER Series, Elsevier* **1992**, 6.
- [128] T. Skodvin, J. Sjöblom, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 754.
- [129] A. Tomlinson, T. N. Danks, D. M. Heyes, S. E. Taylor, D. J. Moreton, *Langmuir* **1997**, 13, 5881.
- [130] S. AG, *Handbuch der Elektroanalytik, Teil 3, Die elektrische Leitfähigkeit.*
- [131] T. Hanai, P. Sherman, *Emulsion science. Academic press, New York* **1968**.
- [132] C. Sinn, *Doktorarbeit, Universität Potsdam* **2004**.
- [133] Z. Ovadyahu, Y. Imry, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1985**, 18, L19.
- [134] V. Schröder, *Doktorarbeit, TH-Karlsruhe, Shaker Verlag, Aachen* **1999**.
- [135] V. Schröder, O. Behrend, H. Schubert, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 202, 334.
- [136] N. C. Christov, D. N. Ganchev, N. D. Vassleva, D. Denkov, K. D. Danov, P.A.Kralchevsky, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 209, 83.
- [137] G. T. Vladislavjevic, H. Schubert, *J. Disersion Sci. Technol.* **2003**, 2, 811.
- [138] M. Stölting, *Chem. Ing. Tech.* **1980**, MS 817.
- [139] S. F. M. Kaufmann, *Doktorarbeit, ETH-Zürich* **2002**.
- [140] A. Thomas, *Doktorarbeit, Universität Potsdam* **2003**.
- [141] S. Polarz, M. Antonietti, *Chemical Communications* **2002**, 22, 2593.
- [142] W. Gu, L. Lu, G. B. Chapman, R. G. Weiss, *Chemical Communications* **1997**, 543.
- [143] E. Hempel, H. Huth, M. Beiner, *Thermochimica Acta* **2003**, 403, 105.
- [144] W. C. Bancroft, *Journal of Physical Chemistry* **1913**, 17, 501.
- [145] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, 17, 908.
- [146] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, E. D. Shchukin, *Colloids and Surfaces* **1987**, 24, 19.
- [147] K. Tauer, *Polymer - im Druck, online verfügbar seit 13.12.2004* **2004**.
- [148] K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 171.
- [149] J. Delgado, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1986**, 24, 861.
- [150] C. S. Chern, T. J. Chen, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 546.
- [151] J. Delgado, M. S. EL-Aasser, C. A. Silibi, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1990**, 28, 777.
- [152] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, U. Scherf, *Nature Materials* **2003**, 2, 408.
- [153] N. R. Iammartino, *Chemical Engineering* **1975**, 82, 44.
- [154] L. P. Ramirez, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 22.
- [155] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Clfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1202.
- [156] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, 17, 5775.