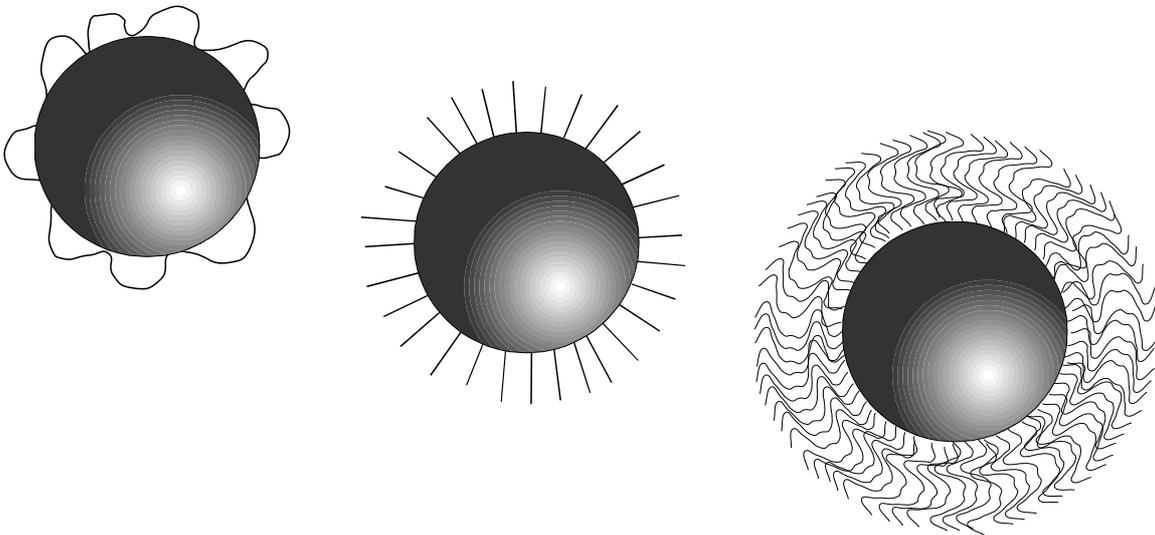


Harmin Müller

---

**Polymere Stabilisatoren  
in der Emulsionspolymerisation  
– Hairy Particles –**

---



Dissertation 1997

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

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

**Polymere Stabilisatoren  
in der Emulsionspolymerisation**

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  
Harmin Müller  
aus Esslingen am Neckar

Teltow, im Oktober 1997

*On ne voit bien qu'avec le cœur.  
L'essentiel est invisible pour les yeux.  
(Le renard)*

Le Petit Prince, ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY

Meinen Eltern gewidmet

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Stabilisierung von kolloidalen Teilchen . . . . .	5
2.2	Emulsionspolymerisation . . . . .	10
2.2.1	Qualitativer Mechanismus nach Harkins . . . . .	11
2.2.2	Quantitativer Mechanismus nach Smith und Ewart . . . . .	13
2.2.3	Allgemeingültige Betrachtung der Kinetik . . . . .	14
2.3	Effektivität von Stabilisatoren . . . . .	15
2.4	Niedermolekulare Stabilisatoren . . . . .	16
2.5	Kovalent gebundene Stabilisatoren . . . . .	17
2.6	Polymere Stabilisatoren . . . . .	18
2.7	Methoden zur Reaktionsverfolgung und Teilchencharakterisierung . . . . .	22
2.7.1	Reaktionskalorimetrie . . . . .	23
2.7.2	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	24
2.7.3	Kapillar-hydrodynamische Fraktionierung . . . . .	27
2.7.4	Viskosität von Dispersionen . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Stabilitätsneutrales Referenzsystem zur Bewertung von Stabilisatoren</b>	<b>30</b>
3.1	Referenzsystem für die Emulsionspolymerisation . . . . .	30
3.2	Initiator PEGA 200 . . . . .	31
3.2.1	Synthese . . . . .	32
3.2.2	Zerfallskinetik . . . . .	34

3.2.3	Oberflächenspannung – Löslichkeitsgrenze . . . . .	36
3.3	Initiator PEGA 200 im Referenzsystem . . . . .	37
3.3.1	Beitrag von PEGA 200 zur Stabilisierung . . . . .	38
3.3.2	Salzfreies System mit PEGA 200 . . . . .	38
3.4	Quantifizierung der Effektivität von Stabilisatoren während der Polymerisation	39
<b>4</b>	<b>Effektivität und Eigenschaften polymerer Stabilisatoren</b>	<b>41</b>
4.1	Nichtionische Stabilisatoren . . . . .	41
4.1.1	Nichtionische Blockcopolymere . . . . .	41
4.1.2	Makroinitiator PEGA 2000 . . . . .	48
4.2	Statistische Polyelektrolyt-Copolymere . . . . .	51
4.2.1	Polystyrolsulfonsäure . . . . .	51
4.2.2	Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromid) . . . . .	53
4.2.3	Weitere ionische Copolymere . . . . .	56
4.3	Polyelektrolyt-Blockcopolymere . . . . .	57
4.3.1	Polystyrol-b-polymethacrylsäure . . . . .	58
4.3.2	Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure) . . . . .	59
4.4	Diskussion der Stabilisatoreffektivität . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Polyelektrolyt-Blockcopolymere als elektrosterische Stabilisatoren</b>	<b>64</b>
5.1	Charakterisierung der PEL-Blockcopolymere . . . . .	64
5.2	Blockcopolymer 1H52 . . . . .	66
5.2.1	Einfluß der Stabilisatormenge 1H52 . . . . .	66
5.2.2	Einfluß von Fremdsalz . . . . .	69
5.2.3	Rheologisches Verhalten . . . . .	71
5.3	Blockcopolymer 1H100 . . . . .	73
5.3.1	Einfluß der Stabilisatormenge 1H100 . . . . .	73
5.3.2	Einfluß von Fremdsalz . . . . .	76
5.3.3	Rheologisches Verhalten . . . . .	83
5.4	Molekulares Modell elektrosterisch stabilisierter Teilchen . . . . .	86

5.5	Bemerkungen zur Teilchenbildung und zum Teilchenwachstum . . . . .	90
5.6	Untersuchungen zur Filmbildung . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	97
6.2	Ausblick . . . . .	100
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>103</b>
7.1	Synthese der PEGA-Initiatoren . . . . .	103
7.2	Referenzansatz der Emulsionspolymerisation . . . . .	105
7.3	Lösungspolymerisation zur Herstellung der Stabilisatoren . . . . .	106
7.4	Sulfonierung von Polystyrol nach Thaler . . . . .	107
7.5	Quaternisierung von Poly(4-vinylpyridin) . . . . .	108
7.6	Verseifung von Polystyrol-b-poly(t-butylmethacrylat) . . . . .	108
<b>A</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>110</b>
<b>B</b>	<b>Chemikalien und Methoden</b>	<b>114</b>
B.1	Chemikalien . . . . .	114
B.2	Methoden und Präparationstechniken . . . . .	115
B.3	Auszug aus dem Programm ET.EXE . . . . .	120
	<b>Literatur</b>	<b>124</b>
	<b>Index</b>	<b>133</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>137</b>

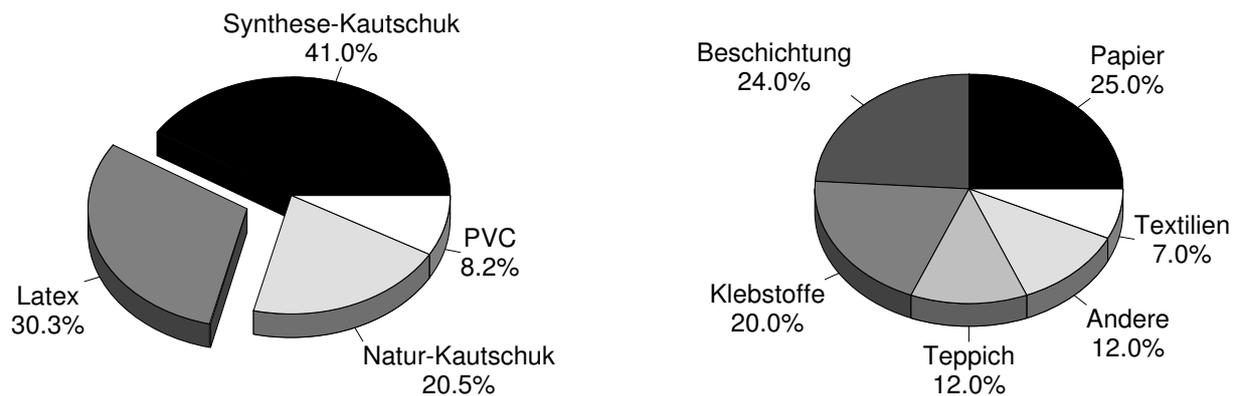
# 1

## Einleitung

Ingenieure und Physiker treiben die Miniaturisierung von elektronischen und technischen Bauelementen in großen Schritten voran. Gleichzeitig bauen Wissenschaftler aus kleinen Molekülen immer größere Strukturen auf: *Makromoleküle* durch Polymerisation oder *Nanostrukturen* durch Selbstaggregation niedermolekularer, amphiphiler Moleküle [1, 2, 3, 4, 5]. Dem sogenannten *mesoskopischen* Bereich zwischen Festkörperphysik und Molekülchemie mit einer Dimension zwischen 1 und 500 nm kommt dabei eine besondere Bedeutung zu [6]. *Kolloidale Dispersionen* bestehen aus mesoskopisch kleinen Teilchen, die in einem homogenen Dispersionsmittel verteilt sind [7, 8, 9, 10, 11]. Die mesoskopische Größe dieser Teilchen verleiht ihnen ungewöhnliche elektronische, optische und rheologische Eigenschaften. Kolloidale Teilchen besitzen eine enorme spezifische Oberfläche, die leicht einigen Fußballfeldern pro Gramm entsprechen kann [12]. Die daraus resultierende hohe Oberflächenenergie liefert einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtenergie des Systems.

Gerade aber wegen ihrer Kleinheit müssen die Teilchen stabilisiert werden, um sie vor Koagulation zu schützen. Natürliche Kolloide wie z. B. Blutserum, Milch oder Pflanzensäfte werden durch Proteine oder Polysaccharide, welches natürliche polymere Stabilisatoren sind, stabilisiert. Der Mensch machte sich die stabilisierenden Eigenschaften natürlicher Polymere schon früh zunutze. Die alten Ägypter und Chinesen erfanden die *Instanttinte*. Dazu wurde Schwarzkohlepulver mit Albumin, einem Protein aus dem Eiweiß, vermischt, in eine Form eines Stiftes gegeben und getrocknet. Zur Verwendung tauchte man den Stift kurz in Wasser, wobei die Schwarzkohleteilchen leicht redispergierten. Damit ließen sich die frühen Aufzeichnungen auf Papyrus bewerkstelligen. Die leichte Redispergierbarkeit ist ein besonderes Merkmal polymerstabilisierter Dispersionen [13].

Handelt es sich beim dispergierten Stoff um ein Polymer, spricht man von Polymerdispersionen oder *Latex* [15, 16]. Das bekannteste Beispiel in der Natur ist der Latex aus



**Abb. 1.1:** Links: hergestellte Emulsionspolymerisate 1995 weltweit, rechts: Verwendung der Polymerdispersionen (Latizes) weltweit [14].

dem brasilianischen Kautschukbaum *Hevea brasiliensis*, dem er seinen Namen verdankt. Mit Hilfe der Emulsionspolymerisationstechnik [17] werden seit ca. 60 Jahren Polymerdispersionen im industriellen Maßstab synthetisch hergestellt. Weltweit wurden 1995 25 Mio. Tonnen Emulsionspolymerisate hergestellt (Abb. 1.1). Das entspricht mehr als 15 % der Gesamtpolymerproduktion. Davon waren 30 % Polymerdispersionen (Latizes) [14].

Synthetisch hergestellte Polymerdispersionen müssen wie natürliche Kolloide stabilisiert werden. Stabilisatoren sind zudem während der Emulsionspolymerisation notwendig, um überhaupt kleine Teilchen herstellen zu können. Polymerdispersionen sind die Ausgangsmaterialien für *Farben auf Wasserbasis* (Abb. 1.1). Oftmals werden die Ausgangslatizes (*Bindemittel*) mit niedermolekularen Stabilisatoren hergestellt. Dabei stellt die Migration der niedermolekularen Stabilisatoren in den Endprodukten ein unerwünschtes Problem dar. Polymere Stabilisatoren versprechen wegen ihrer geringeren Tendenz zu migrieren eine Verbesserung. Polymere Stabilisatoren verleihen den Produkten darüber hinaus bessere Salzstabilität und Gefrier-Tau-Stabilität. Dadurch werden die Dispersionen vor Koagulation bei Zugabe von Pigmenten oder beim Transport bei niedrigen Temperaturen geschützt [13]. Bei der Papierbeschichtung erreicht man durch polymere Stabilisatoren bessere mechanische Verarbeitbarkeit und höhere Qualität des Papiers für die enorm gestiegenen Ansprüche auf dem Drucksektor [18]. *Drug-delivery* und *drug-targeting* Systeme erhalten ihre Biokompatibilität durch Stabilisierung mit Polymeren [19, 20].

Für Farben auf Wasserbasis wird in den USA ein Zuwachs von 51.0 % (1994) auf 62.0 % (1999) erwartet [21]. Die Ansprüche an die Qualität solcher Farben und Polymerdispersionen steigen. Das bedeutet, daß immer genauere Kenntnisse und neue Ansätze beim Ausstatten solcher Systeme nötig werden. Drei Fragestellungen sind in diesem Zusammenhang wichtig:

1. Wie sieht der Mechanismus der Teilchenbildung aus (Kontrolle der Größe und Größenverteilung) [22]?
2. Wie wirkt sich die Morphologie der Teilchen auf die makroskopischen Eigenschaften aus (Kontrolle der mechanischen Eigenschaften) [23]?
3. Wie kann man Stabilisatoren optimieren und Stabilisierungsverhältnisse verbessern (Kontrolle der Größe, Haltbarkeit, Kosten und mechanischen Eigenschaften)?

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem dritten dieser Aspekte. Polymere Stabilisatoren bieten dabei ein breites Spektrum an Möglichkeiten zur Steuerung vieler Eigenschaften. Maßgeschneiderte Copolymere bzw. Blockcopolymere schaffen den Zugang zu effektiveren polymeren Stabilisatoren und neuen Teilchen-Modellsystemen [13, 24].

### **Ziel dieser Arbeit**

Polymere Stabilisatoren werden oft erst nachträglich zu Polymerdispersionen zur zusätzlichen Stabilisierung hinzugegeben. In dieser Arbeit hingegen werden niedermolekulare Stabilisatoren (z. B. Tenside wie Natriumdodecylsulfat) durch polymere Stabilisatoren vollkommen ersetzt. Damit übernehmen sie zwei Funktionen:

1. die Stabilisierung der sofort nach der Nukleierung gebildeten Teilchen: der Stabilisator beeinflusst die Teilchengröße und die Koagulatbildung,
2. die Stabilisierung des fertigen Latex: der Stabilisator ist entscheidend für die Zeit- und Salzstabilität und für die mechanischen Eigenschaften der Produkte nach der Verarbeitung des Latex (z. B. Film), wobei die Produkteigenschaften weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben müssen.

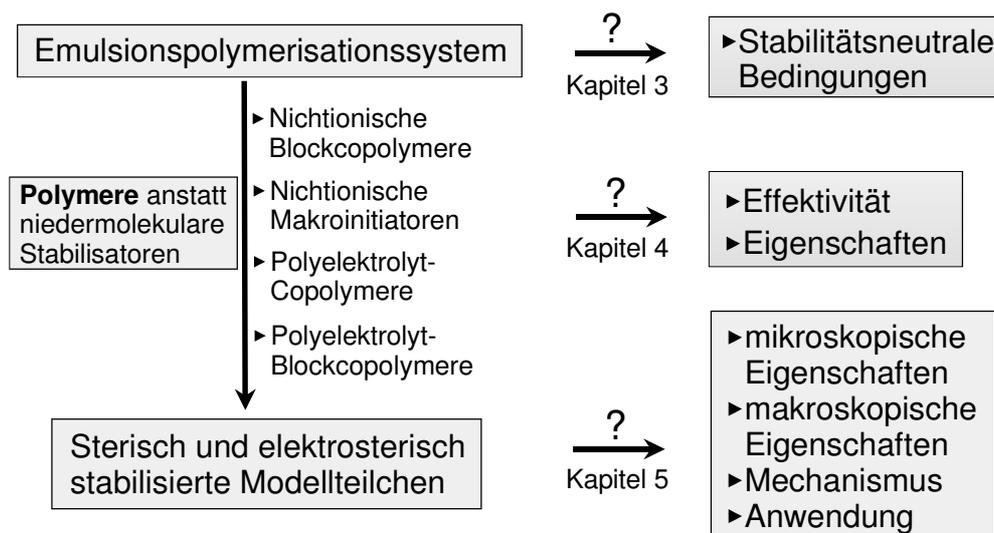
Um die Effektivität und das Verhalten eines Stabilisators untersuchen zu können, dürfen die anderen Komponenten im System möglichst keine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Es resultieren folgende Anforderungen an das Emulsionspolymerisationssystem:

- salzfreies, wässriges System
- nichtionische Komponenten
- Komponenten dürfen nicht stabilisieren

Ein solches System ist die Voraussetzung zur Synthese von Polymerkolloid-Modellsystemen mit einer definierten Art der sterischen bzw. elektrosterischen Stabilisierung. Besonderer Wert wird dabei auf die Auswahl eines stabilitätsneutralen Initiators gelegt. Kriterien zur Bestimmung der *Stabilisatoreffektivität* werden entwickelt (Kapitel 3).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese von Modelldispersionen durch den Einsatz neuer polymerer Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation. Nichtionische Blockcopolymerer, nichtionische Makroinitiatoren, Polyelektrolyt-Copolymerer und Polyelektrolyt-Blockcopolymerer werden in diesem sonst stabilitätsneutralen System untersucht. Die Ergebnisse werden insbesondere bzgl. ihrer Effektivität diskutiert (Kapitel 4).

Der Einsatz von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren ermöglicht die Synthese neuer, elektrosterisch stabilisierter Teilchen mit Modellcharakter (Kapitel 5). Ihr mikroskopisches Verhalten wird mit ihrem makroskopischen Verhalten verglichen. Die Abhängigkeit der hydrodynamischen Schichtdicke dieser Teilchen vom Salzgehalt wird dem theoretisch hergeleiteten Skalengesetz von PINCUS [25] gegenübergestellt. Durch gezielte Experimente soll es gelingen, ein genaues molekulares Bild des Adsorptionsverhaltens der Stabilisatoren auf der Teilchenoberfläche zu erhalten. Kalorimetrische Ergebnisse liefern genaue Reaktionsgeschwindigkeitsprofile bei der Emulsionspolymerisation von sterisch und elektrosterisch stabilisierten Teilchen. Auswirkungen elektrosterischer Stabilisatorsysteme auf den Mechanismus der Emulsionspolymerisation werden diskutiert. Kraftmikroskopische Aufnahmen sollen Unterschiede zu verfilzten Latexteilchen zeigen, die mit niedermolekularen Stabilisatoren stabilisiert sind. Abb. 1.2 zeigt die Fragestellungen, die in dieser Arbeit behandelt werden.



**Abb. 1.2:** Fragestellungen, die in dieser Arbeit behandelt werden.

# 2

## Theoretische Grundlagen

Zunächst werden die Möglichkeiten der Stabilisierung bei Kolloidsystemen dargestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt in der sterischen Stabilisierung. Anschließend wird die Herstellung kolloidaler Teilchen durch Emulsionspolymerisation beschrieben. Dann wird ein Überblick über bereits bekannte Stabilisatorsysteme gegeben. Dabei wird einerseits die Anbindung der Stabilisatoren an die Teilchen, andererseits die Art des Stabilisators behandelt. Die Prinzipien der Reaktionskalorimetrie, eine Methode zur Reaktionsverfolgung, und Methoden zur Teilchencharakterisierung werden beschrieben.

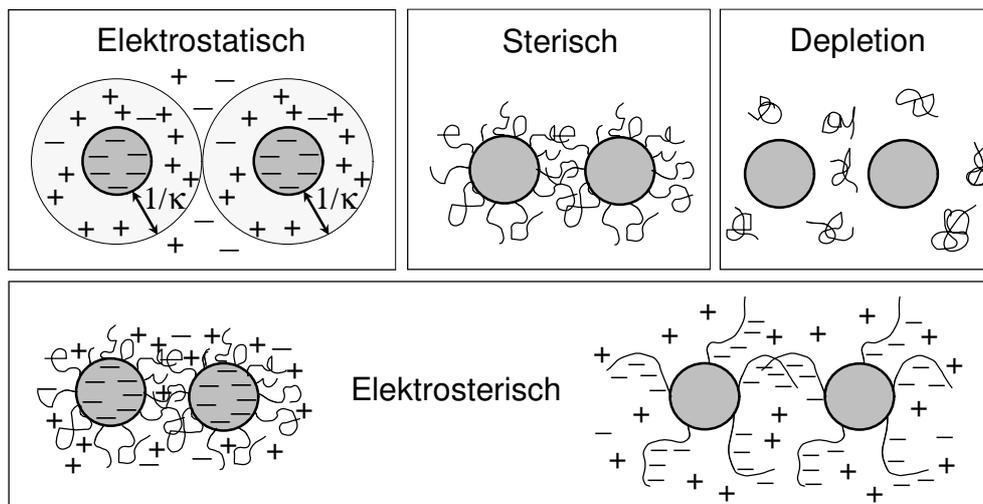
### 2.1 Stabilisierung von kolloidalen Teilchen

Beobachtungen zeigen, daß nackte, ungeladene kolloidale Teilchen innerhalb Millisekunden bis Sekunden koagulieren. Theoretisch wird diese *schnelle Koagulation* von SMOLUCHOWSKI [26] beschrieben und hängt von der Viskosität des Dispergiermediums, der Teilchenzahldichte und der Temperatur ab. Die Anziehung kolloidaler Teilchen beruht auf den klassischen, langreichweitigen LONDON-Dispersionswechselwirkungen (induzierter Dipol/induzierter Dipol-Wechselwirkungen). HAMAKER [27] erweiterte die für Atome aufgestellte Theorie der LONDON-Dispersionswechselwirkungen auf kolloidale Teilchen. Für das Anziehungspotential  $V_A$  zweier Kugeln gilt:

$$V_A \propto -\frac{A^* r}{12 h} \quad (r \gg h). \quad (2.1)$$

$A^*$  ist die effektive HAMAKER-Konstante mit der Einheit J, in welcher unter anderem die Zahl der Moleküle pro Volumenelement im Teilchen und die elektronische Polarisierbarkeit enthalten ist,  $r$  ist der Teilchenradius und  $h$  der minimale Abstand der Teilchenoberflächen. Hieraus ergibt sich, daß zwei Latexteilchen mit dem Radius 120 nm bei einem

Abstand von 5 nm ein Attraktionspotential von  $2 kT$  haben. Dies führt ohne Stabilisierung zu Koagulation, weil das Attraktionspotential die thermische Energie der Teilchen ( $3/2 kT$  für die drei translatorischen Freiheitsgrade) deutlich überschreitet. Nur langreichweitige repulsive Wechselwirkungen können kolloidale Teilchen vor dem Koagulieren schützen. Drei prinzipielle Mechanismen sind in Wasser als Dispersionsmittel möglich (Abb. 2.1): *elektrostatische* Stabilisierung durch Ladungen, *sterische* Stabilisierung durch adsorbierte oder kovalent gebundene ungeladene Polymere und *Depletion*-Stabilisierung durch wasserlösliche nicht adsorbierende Polymere.



**Abb. 2.1:** Prinzipien der Stabilisierung von Kolloiden nach NAPPER [13].

### Elektrostatische Stabilisierung

Bei der elektrostatischen Stabilisierung besitzen die Teilchen geladene Oberflächen. Klassische, anionische bzw. kationische Tensidmoleküle wie Natriumdodecylsulfat (SDS) bzw. Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) können physikalisch adsorbiert sein. Ionische Comonomere wie Acrylsäure oder Initiatorfragmente können kovalent an die Teilchenoberflächen gebunden sein. Durch die abstoßende COULOMB-Wechselwirkung wird die Koagulation verhindert. In Lösung bilden die Gegenionen eine DEBYE-Doppelschicht mit der Schichtdicke  $1/\kappa$  (Abb. 2.1). Die Dicke dieser Doppelschicht hängt stark von der Ionenstärke im System ab und liegt zwischen 1 nm ( $10^{-1}$  M Salz) und 100 nm ( $10^{-5}$  M Salz). Näherungsweise gilt für  $\kappa$  in  $\text{nm}^{-1}$  mit der Ionenstärke  $I$  in mol/l und der Temperatur in K in Wasser [9]:

$$\kappa = 56.76 \sqrt{\frac{I}{T}}. \quad (2.2)$$

Die Effektivität der Stabilisierung hängt also stark von der Ionenstärke ab. Die Stabilität elektrostatisch stabilisierter Kolloide kann durch die DLVO-Theorie von DERJAGUIN und LANDAU [28] und VERWEY und OVERBEEK [29] beschrieben werden. Das Gesamtpotential  $V$  setzt sich aus drei Termen zusammen, dem Abstoßungspotential  $V_R$  (Elektrostatik), dem Anziehungspotential  $V_A$  (VAN DER WAALS) und der BORN-Abstoßung  $V_B$ :

$$V = V_R + V_A + V_B. \quad (2.3)$$

Abb. 2.2 (links) zeigt das Gesamtpotential nach der DLVO-Theorie. Zwei sich nähernde elektrostatisch stabilisierte Teilchen befinden sich im thermodynamisch metastabilen Zustand, wenn ihr Abstand dem sekundären Minimum entspricht. Wird die Barriere  $V_m$  überschritten und nähern sich die Teilchen weiter an, koagulieren sie irreversibel. Das kann z. B. durch Verringerung der DEBYE-Doppelschicht durch Zugabe von Salz oder durch Erhöhung der thermischen Energie erfolgen [17].

### Sterische Stabilisierung

Die zweite Möglichkeit, Teilchen vor dem Koagulieren zu bewahren, ist der Einsatz von Polymeren. MICHAEL FARADAY forschte bereits 1857 [30] systematisch über sterisch stabilisierte Teilchen. Seine farbigen Goldsole sind mit natürlichen Biopolymeren, wie Gelatine, stabilisiert. Anfang dieses Jahrhunderts spricht ZSIGMONDY [31] von sogenannten *Schutzkolloiden*. Den Begriff der *sterischen Stabilisierung* führen HELLER und PUGH [32, 33] 1954 ein. Sie stabilisierten Goldsole mit Polyethylenglykol. Polymere können physikalisch oder chemisch an die Oberfläche der Teilchen gebunden sein. Sterisch stabilisierte Kolloide können thermodynamisch stabil sein im Gegensatz zu den thermodynamisch metastabilen elektrostatisch stabilisierten Systemen. Daraus resultieren Vorteile wie spontane Redispergierbarkeit der Teilchen und große Unempfindlichkeit gegenüber Salz. Die thermodynamische Stabilität der sterischen Stabilisierung hat enthalpischen und/oder entropischen Ursprung; sie wird von NAPPER [13] ausführlich beschrieben. Häufig industriell eingesetzte Polymere sind Polyvinylalkohol, Polysaccharide, Cellulosederivate oder verschiedene Polyethylenoxidaddukte.

Das Gesamtpotential  $V$  sterisch stabilisierter Teilchen setzt sich aus drei bzw. vier Termen zusammen, dem Abstoßungspotential  $V_R$  (Elektrostatik) und  $V_S$  (Sterik), dem Anziehungspotential  $V_A$  (VAN DER WAALS) und der BORN-Abstoßung  $V_B$ :

$$V = V_R + V_S + V_A + V_B. \quad (2.4)$$

Für ungeladene Teilchen fällt der elektrostatische Term  $V_R$  weg. Die theoretische Beschreibung des sterischen Terms  $V_S$  ist schwierig. Bis heute gibt es keine allgemein anerkannte Theorie, die das Verhalten sterisch stabilisierter Dispersionen vollständig erfassen kann.

Entscheidend für die Betrachtung der sterischen Stabilisierung ist die Region interpenetrierender Polymerketten zweier sich einander nähernder Teilchen. Es sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- Chemische Konstitution des Polymers
- Chemische Natur und Geometrie der Teilchenoberfläche
- Chemische Zusammensetzung des Dispergiermittels
- Art der Bindung der Polymerketten an der Teilchenoberfläche
- Oberflächendichte der Polymerketten auf dem Teilchen

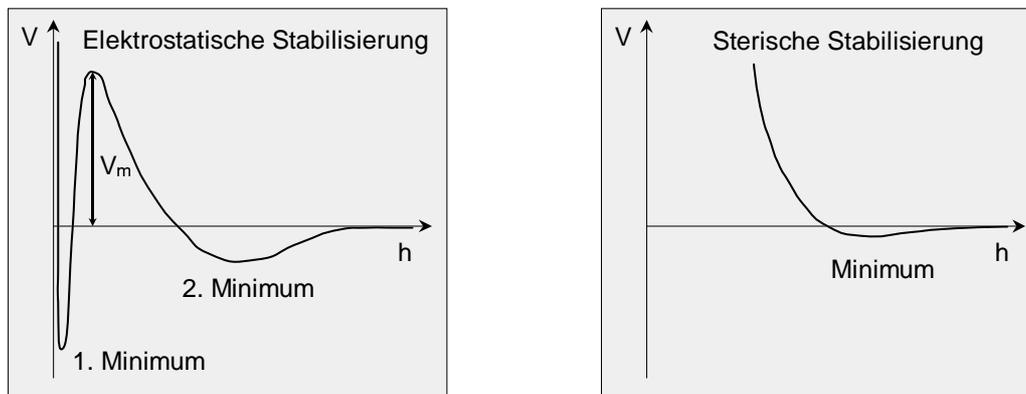
Es existieren zwei generelle Ansätze zur thermodynamischen Beschreibung der Triebkraft der sterischen Stabilisierung. HESSELINK et al. [34] machen eine *osmotische Kraft* (oder Mischungsbeiträge) dafür verantwortlich. Interpenetrieren die Polymerketten zweier sich einander nähernder Teilchen, entsteht dort lokal eine höhere Konzentration. Daraus resultiert ein osmotischer Druck, und Dispergiermittel strömt in diesen Bereich, um ihn zu *verdünnen*. Die Folge ist, daß die Teilchen auseinandergedrückt werden. OSMOND et al. [35] erklären, daß ein entscheidender entropischer (oder elastischer) Beitrag hinzukommt. Die stabilisierenden Polymere in der interpenetrierenden Region werden komprimiert und verlieren an Entropie, weil sie sich gegenseitig in ihren Bewegungsmöglichkeiten einschränken.

OTTEWILL und WALKER [36] schlagen ein einfaches Modell vor, welches sowohl einen geometrischen Faktor, den Überlappungsbereich, als auch die Mischungs-Wechselwirkung im interpenetrierenden Bereich berücksichtigt. Für das sterische repulsive Potential  $V_R$  erhalten sie:

$$V_R = \frac{4\pi kT c_p^2}{3\bar{V}_1 \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \left[ \left( \delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left( 3r + 2\delta + \frac{h}{2} \right) \right]. \quad (2.5)$$

Der linke Term auf der rechten Seite der Gleichung gibt die Mischungswechselwirkung wieder, der rechte Term (in den eckigen Klammern) einen geometrischen Beitrag.  $kT$  ist die thermische Energie,  $c_p$  die Polymerkonzentration in der adsorbierten Schicht,  $\bar{V}_1$  das Molvolumen des Lösungsmittels,  $\rho_2$  die Polymerdichte,  $\chi$  der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter,  $\delta$  die adsorbierte Schichtdicke,  $h$  der Abstand der zwei Teilchenoberflächen und  $r$  der Teilchenradius. Für Lösungsmittel, die besser als  $\theta$ -Lösungsmittel sind ( $\chi < 1/2$ ), ist die freie Energie bei Annäherung positiv und die interpartikuläre Wechselwirkung repulsiv. Für Lösungsmittel, die schlechter als  $\theta$ -Lösungsmittel sind ( $\chi > 1/2$ ), ist die freie Energie bei Annäherung negativ und die interpartikuläre Wechselwirkung attraktiv. Da sowohl entropische als auch Mischungswechselwirkungen

zur Stabilität beitragen, sind die Teilchen thermodynamisch stabil und koagulieren nicht. Das Gesamtpotential  $V$  für sterisch stabilisierte ungeladene Dispersionen aus dem abstoßenden Beitrag  $V_S$  und dem Attraktionspotential  $V_A$  ist in Abb. 2.2 (rechts) dargestellt. Bei geladenen Polymerketten muß der elektrostatische Term  $V_R$  mitberücksichtigt werden.



**Abb. 2.2:** Links: Elektrostatische Stabilisierung (DLVO), rechts: sterische Stabilisierung ungeladener Teilchen nach OTTEWILL und WALKER.

Entscheidende Konformationsänderungen bei Kompression im interpenetrierenden Bereich und Elastizität der Schicht müssen ebenfalls berücksichtigt werden. MACKOR [37] berechnet als erster die freie Energie der Abstoßung sterisch stabilisierter Teilchen aufgrund reinen Verlusts an Konfigurationsentropie. MACKOR nimmt in seinem einfachen Modell an, daß steife Stäbchen an der Teilchenoberfläche flexibel befestigt sind.

MEIER [38] erkennt die Notwendigkeit der Kombination von Mischungs- und elastischen Beiträgen zur Berechnung der Triebkraft der sterischen Stabilisierung. Er nimmt an, daß Polymerketten auf der Oberfläche eines Teilchens befestigt sind und der Irrflug-Statistik gehorchen. Zuerst wird die Änderung der freien Mischungsentropie bei Annäherung zweier Teilchen mit Hilfe der FLORY-HUGGINS-Theorie [39] berechnet. Bei weiterer Annäherung spielt der Verlust an Konfigurationsentropie eine entscheidende Rolle. MEIER konstatiert, daß der Verlust an Konfigurationsentropie bei steifen Polymerketten den größeren Einfluß hat, aber bei gut wasserlöslichen Polymeren die freie Mischungsenthalpie nicht zu vernachlässigen sei. Die Theorie kann den Einfluß des Molekulargewichts der Polymere und des Lösungsmitteltyps und die nötige Menge an adsorbiertem Polymer vorhersagen.

Aus den oben vorgestellten *ab-initio*-Theorien, die sämtliche Beiträge mit Hilfe von Modellen berechnen, und den *pragmatischen* Theorien, welche die Schwierigkeit umgehen, die Konformation der Polymere an der Teilchenoberfläche theoretisch herzuleiten, indem sie eine experimentell bestimmte Segmentdichteverteilung verwenden, entwickelten sich weitere Theorien, die in dem Werk von NAPPER [13] zusammengefaßt sind.

Ein Spezialfall der sterischen Stabilisierung ist die *Depletion-Stabilisierung* [40, 41, 42]. Polymermoleküle sind nicht an die Teilchenoberfläche gebunden und verhindern durch ihre meist hohe Konzentration das Koagulieren der Teilchen. Die Teilchen sind wie bei der elektrostatischen Stabilisierung thermodynamisch metastabil. Durch weitere Erhöhung der Polymerkonzentration kann es auch zur Ausflockung kommen. Die Depletion-Stabilisierung wird in dieser Arbeit nicht angewendet.

### **Elektrosterische Stabilisierung**

Verschiedene Kombinationen aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung sind vorstellbar. Dann spricht man von elektrosterischer Stabilisierung. In Abb. 2.1 sind zwei Grenzfälle dargestellt. Im ersten Fall sind die Polymerketten an ein elektrostatisch stabilisiertes System adsorbiert. Es handelt sich um die Kombination der elektrostatischen und der sterischen Stabilisierung. Diese Form der elektrosterischen Stabilisierung wird bei den meisten industriellen Anwendungen eingesetzt. Eine vollständige theoretische Beschreibung muß sowohl elektrostatische als auch sterische Beiträge berücksichtigen und wird dadurch sehr kompliziert [43]. Im zweiten Fall handelt es sich um ungeladene Teilchen, bei welchen Polyelektrolyte an der Oberfläche adsorbiert sind. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zum ersten Fall um definierte Systeme, die eine systematische Variation der Blocklängen und Ladungsdichten der Polyelektrolytketten gestatten. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit solchen Teilchen. Im Kapitel 2.6 wird näher auf die Anwendung von Polyelektrolyten als Stabilisatoren eingegangen, doch zunächst soll die Methode der Herstellung kolloidaler Teilchen erläutert werden.

## **2.2 Emulsionspolymerisation**

Mit Hilfe der Emulsionspolymerisation lassen sich kolloidale Teilchen mit verschiedenen Stabilisierungsmechanismen herstellen. Die Emulsionspolymerisation ist eine der ältesten Polymerisationstechniken überhaupt. Triebkraft war, Anfang dieses Jahrhunderts synthetischen Kautschuk herzustellen. Die Entscheidung für ein wäßriges System beruht auf der Tatsache, daß die Natur den natürlichen Latex durch Polymerisation unter milden Bedingungen in einer wäßrigen Phase synthetisieren kann [44, 45, 46]. In den 30er und 40er Jahren wurden viele entscheidende Erkenntnisse über die Emulsionspolymerisation gewonnen [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54]. Heute hat sich die Emulsionspolymerisation zu einer wichtigen Technik zur Herstellung von synthetischen Polymerdispersionen entwickelt [17]. Die Verwendung ist breit gestreut und reicht von Standard-Polymeren (synthetischer Kautschuk, Latex-Farben, Klebstoffe) über Konstruktionswerkstoffe (Portland-Zement z. B.

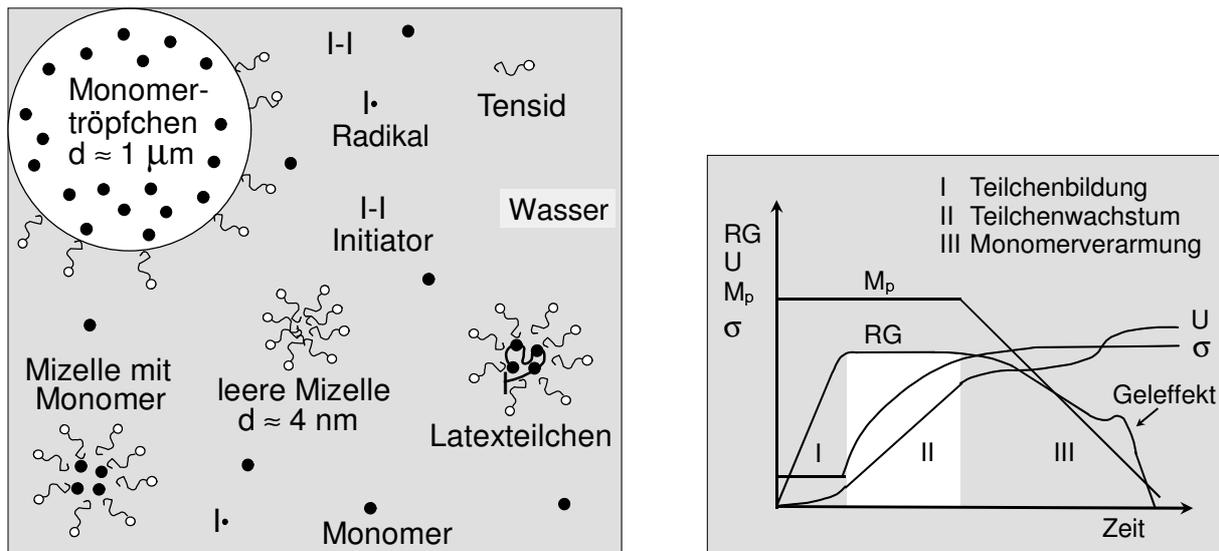
für Landerollbahnen) bis hin zu Spezialanwendungen (biologische Zellmarkierung, diagnostische Tests, *drug-delivery*-Systeme, Kalibrierstandards z. B. für die Elektronenmikroskopie).

Die technische Emulsionspolymerisation ist eine freie radikalische Kettenpolymerisation [55, 56], bei welcher ungesättigte Monomere wie Styrol, Methylmethacrylat oder Ethylen zu Makromolekülen polymerisieren. Die Kinetik der radikalischen Polymerisation in Lösung oder in Masse läßt sich durch drei Schritte beschreiben: Initiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Radikalbildung und Abbruch ein. Bei der Emulsionspolymerisation hingegen ist das System während der gesamten Zeit meistens heterogen. Die Kinetik wird wegen der Verkleinerung der Reaktionsorte und der Vergrößerung der Zahl der Reaktionsorte von zusätzlichen Parametern, nämlich der Teilchenzahl und der mittleren Radikalzahl im Teilchen, bestimmt und unterscheidet sich in vielen Fällen von der radikalischen Polymerisation in Lösung bzw. in Masse. Ein typisches System besteht aus Wasser, Tensid oder Emulgator (Natriumdocylsulfat) oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration, einem schlecht wasserlöslichen Monomer (Styrol) und einem wasserlöslichen Initiator (Kaliumperoxodisulfat). Die Reaktion kann diskontinuierlich (*batch*), halbkontinuierlich oder kontinuierlich (z. B. beim Gummibaum) ablaufen. Im *batch*-Verfahren werden alle Komponenten zu Beginn der Polymerisation zusammengegeben, und die Zugabe des Initiators entscheidet über den Start der Polymerisation. In dieser Arbeit werden ausschließlich *batch*-Ansätze verwendet.

### 2.2.1 Qualitativer Mechanismus nach Harkins

HARKINS beschreibt den Mechanismus der Emulsionspolymerisation qualitativ in drei Etappen: Teilchenbildung, Teilchenwachstum, Monomerverarmung [48] (Abb. 2.3). Die Tensidmoleküle bilden in Wasser Mizellen mit einer Größe von 5 – 15 nm und einer Anzahldichte von  $10^{17} - 10^{18} \text{ dm}^{-3}$ . Das Monomer liegt in Form von großen Monomertropfen mit einer Größe von 1 – 10  $\mu\text{m}$  und einer Anzahldichte von  $10^9 - 10^{11} \text{ dm}^{-3}$  vor. Die Monomertropfen sind durch an der Oberfläche adsorbierte Tensidmoleküle stabilisiert. Ein Teil der Monomere ist in den Mizellen solubilisiert.

Die *Teilchenbildungsphase* I beginnt nach der Zugabe des Initiators. Es bilden sich ca.  $10^{16}$  bis  $10^{18}$  Radikale  $\text{dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Diese Radikale (Lebensdauer ca.  $10^{-4} \text{ s}$ ) können in der wäßrigen Phase durch Reaktion mit Monomeren Oligoradikale bilden. Die Nukleierung beginnt, sobald sich Teilchen bilden, die aus der wäßrigen Phase ausfallen. Entweder werden die Oligomere so groß, daß sie in der wäßrigen Phase unlöslich werden, oder sie aggregieren zu wasserunlöslichen Teilchen. Für die Nukleierungsphase existieren verschiedene Mechanismen (mizellar, homogen, homogen-aggregativ). HARKINS beschreibt einen *mizellaren Mechanismus*, bei dem die noch wasserlöslichen Oligoradikale durch die wäßrige



**Abb. 2.3:** Links: Emulsionspolymerisationssystem, rechts: drei Etappen bei der Emulsionspolymerisation nach HARKINS, RG = Reaktionsgeschwindigkeit, U = Umsatz,  $M_p$  = Monomerdruck,  $\sigma$  = Oberflächenspannung.

Phase in die Mizellen diffundieren und dort nukleieren und zu Polymerteilchen weiter anwachsen. Nur jede 100. bis 1 000. Mizelle fängt ein Radikal ein und wird zu einem Polymerteilchen. Die übrigbleibenden Mizellen lösen sich auf und stabilisieren die wachsenden Polymerteilchen (Latexteilchen). Die Wahrscheinlichkeit, daß die Polymerisation in den Monomertröpfchen stattfindet, ist wegen ihrer geringeren Anzahl und ihrer Hydrophobizität gering.

FITCH et al. schlagen ein Modell der *homogenen Nukleierung* vor. Oligoradikale wachsen so lange, bis sie aus der wässrigen Phase ausfallen. Diese primär gebildeten Teilchen adsorbieren dann Tensidmoleküle, absorbieren Monomer, quellen und wachsen durch Polymerisation und Aggregation weiter [57, 58, 59]. Bei der *homogen-aggregativen Nukleierung* entstehen Oligoradikale in der wässrigen Phase, aggregieren dort und fallen dabei aus [60]. KÜHN und TAUER finden, daß Nukleierung nicht nur homogen-aggregativ verläuft, sondern auch spontan innerhalb einer Sekunde bei einer monomercharakteristischen Oligomergröße einsetzt. Der weitere Verlauf entspricht dem der homogenen Nukleierung [61, 62]. Die erste Phase ist abgeschlossen, wenn keine Teilchen mehr stabilisiert werden können, d. h. keine freien Mizellen oder Stabilisatoren mehr vorhanden sind.

In der *Teilchenwachstumsphase* II diffundiert Monomer aus den Monomertröpfchen durch die wässrige Phase in die Latexteilchen, bringt diese zum Quellen und polymerisiert. Die Teilchenzahl und die Reaktionsgeschwindigkeit bleiben konstant (Abb. 2.3). Die Teilchen wachsen. Die zweite Phase ist beendet, wenn alle Monomertröpf-

chen verschwunden sind. Bei Styrol ist das bei einem Umsatz von ca. 40 % der Fall.

Dann beginnt die *Monomerverarmungsphase* III. Das Latexteilchen ist maximal mit Monomer gequollen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, weil kein Monomer aus der wäßrigen Phase nachgeliefert wird. Das restliche im Latexteilchen befindliche Monomer reagiert bis zum vollständigen Umsatz. Die Teilchenzahl bleibt konstant. In dieser Phase kann der TROMSDORFF-Effekt (Geleffekt) auftreten. Man erhält je nach Reaktionsbedingungen Latexteilchen von 50 bis 500 nm.

### 2.2.2 Quantitativer Mechanismus nach Smith und Ewart

Ausgehend von den HARKINSchen Grundlagen entwickelten SMITH und EWART [49] eine quantitative Theorie zur Kinetik der Emulsionspolymerisation. Sie machten folgende Annahmen: ein schlecht wasserlösliches Monomer liegt vor, die Emulgatorkonzentration ist oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration und die Radikalbildung findet in der wäßrigen Phase statt. Sie setzten die Kinetik der radikalischen Kettenpolymerisation voraus [55, 56]. Die Besonderheit bei der Emulsionspolymerisation ist, daß nun  $N$  isolierte Reaktionsorte (die Latexteilchen) vorhanden sind. Die Radikale werden aber in der wäßrigen Phase gebildet. Entscheidender Unterschied zur radikalischen Polymerisation in Lösung oder in Masse ist, daß die Kinetik vom Eintritt der Radikale in die Teilchen und von deren Austritt bzw. Abbruch im Teilchen mit einem zweiten Radikal bestimmt wird. Für den stationären Zustand leiten sie eine Rekursionsformel ab und betrachten drei Grenzfälle für die mittlere Radikalzahl im Teilchen  $\bar{n}$ .

Erstens: die mittlere Zahl der Radikale im Teilchen ist viel kleiner als 1. Ein solcher Fall kann eintreten, wenn das Teilchen ein kleines Volumen besitzt (vgl. Mikroemulsionspolymerisation [63]). Zweitens: die mittlere Zahl der Radikale im Teilchen ist viel größer als 1. Dieser Fall entspricht einer Suspensionspolymerisation, bei der die Radikale aus der wäßrigen Phase kommen. Drittens: die mittlere Zahl der Radikale im Teilchen ist 1/2 (Zero-One-System). Unter der Voraussetzung, daß ein Radikalaustritt aus dem Latexteilchen nicht möglich ist, wird die Radikalkonzentration nur durch Eintritt und Abbruch bestimmt. Für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit  $r_p$  ergibt sich dann:

$$r_p = k_p \frac{[M]N}{2N_A}. \quad (2.6)$$

$k_p$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $[M]$  die Monomerkonzentration,  $N$  die Teilchenzahl und  $N_A$  ist die AVOGADRO-Konstante. Dies ist nach SMITH-EWART SMITH und EWART der wichtigste Fall für die Emulsionspolymerisation und gilt für Styrol. Eine chemische Begründung für die mittlere Radikalzahl  $\bar{n} = 1/2$  gibt HAWARD [64]. Tritt ein

Radikal in ein Latexteilchen ein, startet es dort die Polymerisation. Aufgrund des kleinen Teilchenvolumens führt der Eintritt eines zweiten Radikals zum sofortigen Abbruch. Die Zeit zwischen dem Eintritt des ersten und dem Eintritt des zweiten Radikals ist wesentlich größer als die Zeitspanne der Koexistenz zweier Radikale im Teilchen. Die Radikalzahl kann daher nur zwischen 0 und 1 variieren, und für die mittlere Radikalzahl gilt  $\bar{n} = 1/2$ .

Mit weiteren Annahmen: 1. der gesamte Emulgator befindet sich in Mizellen oder an Latexteilchen adsorbiert, 2. die Größe der Grenzfläche, die vom Emulgator belegt wird, ist unabhängig davon, ob sich der Emulgator an Polymerteilchen oder in Mizellen befindet, 3. es liegen monodisperse Teilchen vor, gelangen SMITH und EWART zur Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit:

$$r_p \propto [I]^{0.4}[E]^{0.6}. \quad (2.7)$$

$[I]$  ist die Initiatorkonzentration und  $[E]$  die Emulgatorkonzentration. Für die Teilchenzahl  $N$  erhalten sie:

$$N \propto [E]^{0.6}. \quad (2.8)$$

Die SMITH-EWART-Theorie gilt nur sehr eingeschränkt und nur für klassische Emulsionspolymerisationssysteme (Styrol, Kaliumperoxodisulfat, Emulgator mit niedriger kritischer Mizellbildungskonzentration wie Natriumdodecylsulfat). Deshalb wurden weitere Ansätze und Theorien aufgestellt [22, 65].

### 2.2.3 Allgemeingültige Betrachtung der Kinetik

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation hängt prinzipiell von vier Größen ab, nämlich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_p$ , der Monomerkonzentration im Teilchen  $[M]$ , der mittleren Radikalzahl im Teilchen  $\bar{n}$  und der Teilchenzahl pro ml Wasser  $N$  [22, 65]:

$$r_p = \frac{k_p[M]\bar{n}N}{n_M^0 N_A}. \quad (2.9)$$

$n_M^0$  ist die Molzahl des Monomers beim Beginn der Polymerisation pro ml Wasser. Diese Gleichung gilt zwar für jeden Zeitpunkt der Reaktion, eine Berechnung der mittleren Radikalzahl aus der Reaktionsgeschwindigkeit ist aber so leicht nicht möglich, weil sowohl  $[M]$  als auch  $k_p$  und  $N$  während der Reaktion variieren. Die mittlere Radikalzahl im Teilchen hängt wiederum von der Teilchengröße  $d$  und der Teilchenzahl ab [66, 67]:

$$\bar{n} \propto d^m N^{-n}, \quad (2.10)$$

wobei die Bestimmung der Exponenten nicht trivial ist. UGELSTAD et al. [67] finden bei der Vinylchloridpolymerisation für  $n$  einen Wert von  $1/2$ . Der Wert für  $m$  beträgt ungefähr 2 [67]. Es wird klar, daß die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit nicht in einfacher Weise von

den vier Parametern abhängt und daß die SMITH-EWART-Theorie nicht ausreicht, um Emulsionspolymerisationen z. B. mit anderen Monomeren, Initiatoren und Stabilisatoren (polymeren Stabilisatoren) zu beschreiben.

## 2.3 Effektivität von Stabilisatoren

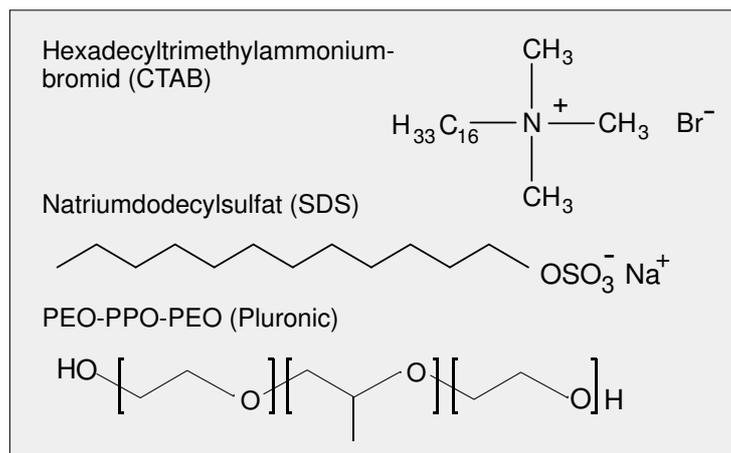
Zur Beschreibung der Effektivität eines Stabilisators reicht eine einzelne Meßgröße nicht aus. Verschiedene Einflüsse sind maßgebend für die Effektivität eines Stabilisators während und nach der Polymerisation. Ein Stabilisator ist dann effektiv, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- hoher Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion
- kleiner Durchmesser der resultierenden Teilchen
- niedrige notwendige Stabilisatormenge
- niedriger Koagulatgehalt nach der Polymerisation
- hohe Salzstabilität der Dispersion (Pigmentverträglichkeit)
- hohe Temperaturstabilität der Dispersion (Gefrier-Tau-Stabilität)
- hohe Zeitstabilität der Dispersion (Lagerstabilität)

Bei der Untersuchung *während* der Polymerisation sind insbesondere die ersten vier Parameter zu berücksichtigen. Die Teilchengröße reicht deshalb allein nicht aus, um eine Aussage über die Effektivität eines Stabilisators machen zu können. Es können z. B. kleine Teilchen bei der Emulsionspolymerisation entstehen, aber wenn der Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion niedrig ist, kann man nicht von einem effektiven Stabilisator sprechen. Das heißt, daß ein Emulsionspolymerisationssystem bestimmte Kriterien erfüllen muß, um die Effektivität eines Stabilisators bestimmen zu können, nämlich: möglichst hoher Gesamtfeststoffgehalt und Stabilitätsneutralität bis auf den Stabilisator selbst. Nur in der Kombination der Parameter Gesamtfeststoffgehalt, Stabilisatormenge, Durchmesser und Koagulatgehalt eignen sie sich zur Charakterisierung der Effektivität der Stabilisatoren im stabilitätsneutralen Emulsionspolymerisationssystem *während* der Polymerisation (vgl. 3 und 3.4).

## 2.4 Niedermolekulare Stabilisatoren

Tenside, Emulgatoren, Detergenzien oder Surfactants sind niedermolekulare Verbindungen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil [68, 69, 70]. Sie sind amphiphil und reichern sich an Grenzflächen an. Tensidmoleküle bilden in Lösung beim Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) Mizellen. Dabei handelt es sich um eine reversible Aggregatbildung. Es besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Tensidmolekülen in Lösung und den Mizellen. Es gibt anionische, kationische, zwitterionische und nichtionische Tenside (Abb. 2.4). Nichtionische Tenside besitzen als hydrophilen Kopf meist wasserlösliche Oligomere. Bekannte nichtionische Tenside sind die Alkylethylenoxid Tenside (*EO-Tenside*). Spezialtenside mit einer hydrophoben Silicon- oder Fluor-haltigen Gruppe nehmen an Bedeutung wegen ihrer wasserabweisenden Eigenschaften bei Textilbeschichtungen zu [71, 72]. Man spricht von amphiphilen Polymeren, wenn hydrophile und hydrophobe Gruppe Polymere sind. Kommerzielle nichtionische polymere Tenside sind z. B. die Triblockcopolymeren *Pluronic*.



**Abb. 2.4:** Ionische, niedermolekulare Tenside Natriumdodecylsulfat SDS und Hexadecyltrimethylammoniumbromid CTAB, kommerzielles polymeres Tensid PEO-PPO-PEO Pluronic.

Die niedermolekularen anionischen bzw. kationischen Tensidmoleküle eignen sich zur Stabilisierung von Polymerkolloiden in der Emulsionspolymerisation. Man erhält elektrostatisch stabilisierte Kolloide. Nachteil dieser Tenside ist, daß sie klein sind und wegen ihrer physikalischen Adsorption leicht von Teilchen abgelöst werden und so z. B. das Abwasser belasten können. Bei Filmen aus Polymerdispersionen [73] wirkt sich die starke Hydrophilie und die schlechte Adsorption der Tenside als Problem der *Migration* aus. Die Tenside lösen sich vom Latex ab, sammeln sich und bilden hydrophile Domänen. An

diesen Stellen bilden sich Blasen, wo das zu schützende Material leicht angegriffen werden kann (z. B. Rost) [74, 75, 76]. Einerseits wird der hydrophile Charakter der Tenside in der Emulsionspolymerisation zur Stabilisierung gebraucht. Andererseits wirkt sich dieser Charakter negativ bei Verwendung der Latexendprodukte aus. Ein idealer Stabilisator im wässrigen Medium wäre ein *schaltbarer Stabilisator*, der seine Eigenschaften der entsprechenden Phase anpassen kann: während der Synthese hydrophil, nach der Anwendung hydrophob. Durch den Wechsel des Dispersionsmittels Wasser in superkritisches Kohlendioxid (31.1 °C, 73.8 bar) läßt sich ein hydrophiler Stabilisator umgehen. Im hydrophoben superkritischen Kohlendioxid eignen sich insbesondere nichtionische sterische Stabilisatoren [77]. Ein zusätzlicher Vorteil ist die leichte Entfernbarkeit des Lösungsmittels nach der Polymerisation. Weitere Möglichkeiten, die Nachteile der niedermolekularen hydrophilen Tenside zu umgehen, sind die kovalente Anbindung der Stabilisatoren an die Teilchen oder polymere Stabilisatoren.

## 2.5 Kovalent gebundene Stabilisatoren

Zur Verhinderung der Desorption werden Stabilisatoren kovalent an die Teilchen angebunden. Das gilt gleichermaßen für niedermolekulare wie polymere Stabilisatoren. Die SMITH-EWART-Theorie gilt dann nicht mehr. Es eignen sich drei Möglichkeiten [78, 79].

### **Surfmer (surface-active monomer)**

Comonomere mit emulgierenden oder stabilisierenden Eigenschaften werden copolymerisiert. Comonomere wie Dodecylstyroether oder Acrylsäure liefern elektrostatisch stabilisierte Systeme ohne zusätzlichen Stabilisator. Mit Polyethylenglykol veresterten Acrylaten erhält man beim Einsatz von nichtionischen Initiatoren sterisch stabilisierte Dispersionen.

### **Transsurf (surface-active transfer agent)**

Es handelt sich um kettenübertragende Substanzen, die meist thiofunktionalisiert sind. Zusätzlich ist dieser Überträger auch noch grenzflächenaktiv (z. B.  $\omega$ -Thioldecylsulfonat). Ein Nachteil ist, daß eine definierte Übertragung gewährleistet sein muß.

### **Inisurf (surface-active initiator)**

Initiatoren, die gleichzeitig oberflächenaktiv sind und einen Latex stabilisieren, haben den Vorteil, daß jede gestartete Kette mindestens eine grenzflächenaktive Einheit besitzt. Es



### Stabilisierung mit nichtionischen Polymeren

Die zwei wichtigsten nichtionischen, synthetischen Polymere, die als Stabilisatoren von Polymerdispersionen kommerziellen Einsatz gefunden haben, sind Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenglykol (PEG). Eine andere Bezeichnung für Polyethylenglykol ist Polyethylenoxid (PEO). Polyethylenglykolen kommt eine besondere Rolle zu, weil sie biokompatibel sind und ungewöhnliche Eigenschaften besitzen. Z. B. bilden PEG's in Wasser Helix-Strukturen durch Wasserstoffbrückenbindungen und besitzen bei höheren Temperaturen eine schlechtere Wasserlöslichkeit als bei tieferen Temperaturen [80, 81]. PEG's und oberflächenaktiv modifizierte PEG's fanden bereits in den 50iger Jahren Anwendungen in der pharmazeutischen Industrie und in der Reinigungsmittelindustrie [19, 82]. Oberflächenaktive Poly(ethylenoxid)-b-poly(propylenoxid) Blockcopolymere (PEO-PPO) mit Molekulargewichten zwischen 5 000 und 50 000 g/mol werden unter den Handelsnamen *Pluronic*, *Poloxamer*, *Tetronic* (BASF) oder *Synperonic* (ICI) vertrieben [83]. Steigende Bedeutung haben auch Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukte, die die Nonylphenol-Ethylenoxid-Addukte wegen ihrer krebverdächtigen Abbauprodukte ablösen.

Untersuchungen zur Stabilisierung von Polymerdispersionen mit PEG's bzw. PEG-Derivaten lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- freies Polyethylenglykol
- kovalent gebunden: PEG-Makromonomere, PEG-Makroinitiatoren
- adsorptiv gebunden: PEG-Blockcopolymere, PEG-Graftcopolymere

Außerdem muß unterschieden werden, ob die Stabilisatoren, insbesondere freie PEG's oder PEG-Blockcopolymere, anstatt niedermolekulare Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation eingesetzt oder erst nachträglich zur Stabilisierung hinzugegeben werden.

Freie PEG's liefern einen Beitrag zur Stabilisierung von Polymerdispersionen, wenn sie nachträglich hinzugegeben werden. Flockungsverhalten, Stabilisierungseigenschaften und rheologische Eigenschaften sind Gegenstand interdisziplinär arbeitender Forschergruppen [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90]. CARVALHO und RUDIN [91] finden, daß freies PEG auch während der Polymerisation stabilisieren kann, indem in situ Graftcopolymere entstehen.

Eine bessere Anbindung ist gegeben, wenn zusätzlich hydrophobe Domänen im Polyethylenglykol vorhanden sind. Eine Möglichkeit zur nachträglichen Stabilisierung sind amphiphile Blockcopolymere [92, 93, 94, 95]. NAPPER und NETSCHEY [96] finden, daß die hydrophobe Wechselwirkung von kommerziellen Pluronicen ausreichend ist, um als effektive Stabilisatoren Polymerdispersionen nachträglich zu stabilisieren.

RIESS [97, 98] untersuchte die Emulgierwirkung nichtionischer amphiphiler Di- und Triblockcopolymere vom Typ Polystyrol-b-polyethylenoxid und setzte sie in inverser Emulsionspolymerisation an Stelle von niedermolekularen Tensiden ein. PIIRMA [99, 100] beschreibt viele wichtige Voraussetzungen für eine effektive Stabilisierung von nichtionischen amphiphilen Blockcopolymeren (PS-PEO, PMMA-PEO), und sie setzt diese erstmals an Stelle von niedermolekularen Tensiden in der Emulsionspolymerisation ein. Sie findet, daß ein Ankerblock nicht mehr als 10 Monomereinheiten und der stabilisierende PEG-Block nicht größer als 3 000 g/mol sein muß. Diblockcopolymere stabilisieren besser als Triblockcopolymere. Eine *Umschaltung* zwischen sterischer und elektrosterischer Stabilisierung finden PIIRMA et al. [101, 102] bei endgruppensulfonierten Alkylethylenoxiden zwischen 9 – 15 Ethylenoxideinheiten. BERGER et al. [103] setzten kommerzielle PS-PEO-Blockcopolymere der Firma Th. Goldschmidt AG in der Emulsionspolymerisation ein. Polymerisationen mit Methylmethacrylat ergeben kleinere Teilchen als mit Styrol. Die Dispersionen sind sehr stabil gegen Salzzusätze. DEWALT et al. [104] finden bessere Adsorption von PS-PEO-Blockcopolymeren auf Polystyrolteilchen nach Quellung mit THF. Die Blockcopolymere lassen sich weder durch niedermolekulare Tensidlösung, noch durch Temperaturerhöhung abwaschen. Eine offene Frage bleibt, ob der Polystyrolblock in die Teilchen interpenetriert.

Nichtionische Copolymere und amphiphile nichtionische Blockcopolymere sind Gegenstand weiterer Untersuchungen wie z. B. ihr Adsorptionsverhalten an Oberflächen und Aggregationsverhalten in mizellarer Lösung [105, 106, 107, 108, 109].

PEG-Makromonomere bieten den Vorteil, daß die PEG-Ketten auf der Teilchenoberfläche kovalent angebunden sind. Oberflächen- und Stabilisierungseigenschaften beschäftigen viele Arbeitsgruppen auch aus medizinischer Sicht [105, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. SCHECHTMAN [116] verwendete ein amphiphiles Makromonomer. Es handelt sich um eine Kombination aus amphiphilen Blockcopolymeren und Makromonomeren, nämlich um oligomere, amphiphile PEO-PPO-Diblock-Makromonomerstabilisatoren. Er legt besonderen Wert auf die Wahl des Initiators, indem er einen nichtionischen Initiator VA 80 (Wako) in der Emulsionspolymerisation einsetzt, um nichtionisch stabilisierte Teilchen herzustellen. Polyethylenglykole wurden derivatisiert und als Surfmers und Inisurfs eingesetzt [78, 117]. Inisurfs stellen einen alternativen Weg zur Herstellung von Blockcopolymeren dar.

### **Stabilisierung mit Polyelektrolyten und Polyelektrolyt-Blockcopolymeren**

Viele in der Natur vorkommende Polymere sind Polyelektrolyte (z. B. Proteine) und werden von der Natur als Stabilisatoren eingesetzt (Milch). Polyelektrolyte zeigen ein vielfältiges und charakteristisches Verhalten in wäßrigen Lösungen, weil ihre Eigenschaften nicht nur durch die Aneinanderkettung von Molekülen, sondern zusätzlich durch elektro-

statische Wechselwirkungen bestimmt werden [118, 119, 120]. Der bekannteste und älteste Effekt, der bei Polyelektrolyten beobachtet wurde, ist der sogenannte *Polyelektrolyteffekt*. Die intrinsische Viskosität der Polyelektrolyte (z. B. Polymethacrylsäure) steigt in Wasser mit abnehmender Polyionenkonzentration ungewöhnlich stark an [121, 122]. Polyelektrolyte werden in dieser Arbeit nur bzgl. ihrer Stabilisierungseigenschaften bei Kolloiden betrachtet.

Die Wirkung der Polyelektrolyte auf Polymerdispersionen ist allerdings von den konkreten Gegebenheiten abhängig, denn sie können einerseits stabilisierend, andererseits aber auch als Flockungsmittel wirken [123, 124, 125]. Die Stabilisierungseigenschaften können wie bei nichtionischen Blockcopolymeren durch hydrophobe Modifizierung verbessert werden. ANTONIETTI und WEISSENBERGER [126] setzten hydrophob modifizierte Acrylsäure in der Emulsionspolymerisation ein und konnten mit 1 % Stabilisator bzgl. Monomer in 10%iger Dispersion praktisch koagulatfrei 100 nm kleine Teilchen herstellen. Eine andere Möglichkeit für amphiphile Polymere sind Polyseifen [127, 128]. Kationische und anionische Polyseifen wurden in der Emulsionspolymerisation von COCHIN und LASCHEWSKY [129] eingesetzt. Die Latizes zeigen hohe Oberflächenspannungen, was auf eine feste Adsorption der Stabilisatoren auf der Teilchenoberfläche hindeutet.

Das mizellare Verhalten der Polyelektrolyt-Blockcopolymere ist Gegenstand intensiver Untersuchungen. Polystyrol-b-polymethacrylsäure zeigt unterschiedliche Morphologien [130, 131, 132, 133, 134, 135, 136]. Das Aggregationsverhalten niedermolekularer Tenside skaliert mit dem Aggregationsverhalten amphiphiler Blockcopolymere [137]. MATHAUER et al. [138] setzten Polymethylmethacrylat-b-polymethacrylsäuren mit relativ niedrigen Molekulargewichten erfolgreich als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation ein. Nachteil solcher Polymere ist die starke pH-Abhängigkeit.

Die ersten Synthesen von wasserlöslichen Polyelektrolyt-Blockcopolymeren mit stark dissoziierenden Gruppen wurden von SELB und GALLOT [139, 140, 141, 142] publiziert. Sie stellten Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromid) her und fanden, daß der hydrophobe Block das mizellare Verhalten kontrolliert. Ein weiteres wasserlösliches Polyelektrolyt-Blockcopolymer, Poly(t-butylstyrol)-b-poly(styrolsulfonat), synthetisierten VALINT und BOCK [143]. Rheologische Messungen zeigten, daß ihre Blockcopolymere in Wasser viskoser sind als statistische Copolymere. Wegen der hohen Glasübergangstemperatur des hydrophoben Blocks (Polystyrol  $T_g = 100^\circ\text{C}$ , Polymethylmethacrylat  $T_g = 105^\circ\text{C}$ ) wird das Aggregationsverhalten stark von den Untersuchungsbedingungen bestimmt. Definierte Aggregate erhält man nur durch aufwendigen Lösungsmittel-austausch. Die in Wasser erhaltenen Mizellen sind thermodynamisch eingefroren (*frozen micelles*). Es handelt sich nicht um einen Gleichgewichtszustand, und deshalb findet auch kein Austausch der Tensidmoleküle der Mizellen statt.

FÖRSTER et al. [144] und LEUBE [145] untersuchten in wässriger Lösung das Aggregationsverhalten von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren mit stark dissoziierenden Gruppen und einem hydrophoben Block, der eine niedrige Glasübergangstemperatur besitzt. Bestimmte Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonate) aggregierten ohne Lösungsmittelaustausch in Wasser direkt zu Mizellen. Einige zeigten bei hohen Salzkonzentrationen einen Übergang von kugelförmigen Mizellen zu Zylindermizellen. Diese Blockcopolymere werden in der vorliegenden Arbeit als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation eingesetzt (Kapitel 4 und 5).

Bisher sind nur die Arbeiten von LEEMANS et al. [146, 147] bekannt, in der Blockcopolymeren mit stark dissoziierenden Gruppen als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation eingesetzt wurden. LEEMANS et al. stellten Poly(methylmethacrylat)-b-poly(glycidylmethacrylate) her und sulfonierten selektiv den Glycidylmethacrylat-Block. Sie verglichen die Teilcheneigenschaften, bei welchen sie diese Blockcopolymere als Stabilisatoren nachträglich und in der Emulsionspolymerisation direkt einsetzten. Die Latexteilchen zeigten eine hohe kritische Koagulationskonzentration von 1.2 M KCl. Außerdem konnte durch Ersatz des PMMA-Blocks durch einen Poly(allylmethacrylat)-Block der Stabilisator kovalent an die Teilchen fixiert werden.

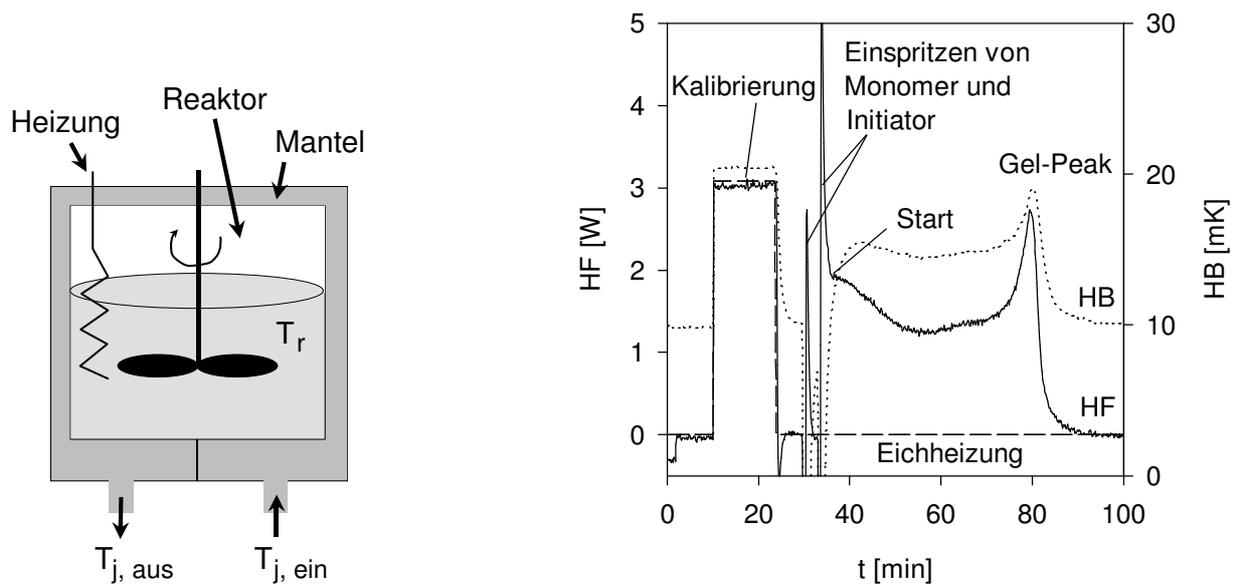
Diese Arbeit zeigt nichtionische Polystyrol-b-polyethylenoxide, Polymethylmethacrylat-b-polyethylenoxide, statistisch sulfonierte Polystyrole, statistisch quaternisierte Poly(4-vinylpyridine) und Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) als Stabilisatoren in einem sonst stabilitätsneutralen Emulsionspolymerisationssystem.

## 2.7 Methoden zur Reaktionsverfolgung und Teilchencharakterisierung

Zur Reaktionsverfolgung wurde in dieser Arbeit die Reaktionskalorimetrie verwendet. Zur Charakterisierung der Teilcheneigenschaften wurden insbesondere die dynamische Lichtstreuung (DLS), die kapillar-hydrodynamische Fraktionierung (CHDF) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) herangezogen. Die dynamische Lichtstreuung liefert eine Information über das hydrodynamische Verhalten der Teilchen. Die kapillar-hydrodynamische Fraktionierung ist eine weitere Methode, die Aussagen über das hydrodynamische Verhalten macht. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [148, 149] eignet sich hervorragend als abbildende Methode zur Bestimmung von Kerndurchmessern der Teilchen. Experimentelle Details dazu sind im Anhang B zu finden. Oberflächencharakterisierungen wurden mit üblichen Titrationsmethoden durchgeführt. Zur Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften wurden rheologische Messungen durchgeführt.

### 2.7.1 Reaktionskalorimetrie

Zur Kontrolle chemischer Reaktionen und zum Erreichen eines maximalen Raum-Zeit-Leistungsverhältnisses ist die Kenntnis kinetischer Daten von großer Bedeutung. Es können nicht nur die optimalen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zulaufzeiten, Reaktionszeiten) ermittelt werden, sondern auch aus Sicherheitsaspekten sind reaktionsspezifische Daten gerade bei industriellen Prozessen sehr wichtig. Neben der klassischen gravimetrischen Methode können heute Zeit-Umsatz-Kurven auch reaktionskalorimetrisch aufgenommen werden. Dies hat den großen Vorteil, daß der gesamte Reaktionsverlauf kontinuierlich verfolgt werden kann [150, 151, 152, 153]. Grundlage des kalorimetrischen Meßverfahrens ist die Wärmebilanzierung des Rührkesselreaktors. Dabei wird der durch eine chemische Reaktion erzeugte Wärmestrom zusammen mit den anderen wärmeerzeugenden Termen den Wärmeabfuhrmöglichkeiten des Systems gegenübergestellt und so eine makroskopische Wärmebilanz ermittelt. Die gemessene chemisch erzeugte Wärme ist der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional.



**Abb. 2.7:** Links: kombiniertes isothermes Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeter, rechts: exemplarisches Reaktionsprofil mit Kalibrierung ( $HB$  = Wärmebilanz,  $HF$  = Wärmefluß).

Hinsichtlich der Betriebsart werden Reaktionskalorimeter in adiabatische, isoperibole und isotherme Geräte eingeteilt [154, 155]. Das hier verwendete Kalorimeter ist ein kombiniertes isothermes Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeter vom Typ *ChemiSens RM2-S* (Abb. 2.7, links). In diesem Fall wird die Temperatur der Reaktionsmasse durch negative Anpassung der Temperatur konstant gehalten. Detektiert wird die Temperatur der Heizflüssigkeit beim Eintritt in den Mantel  $T_{j, \text{ein}}$ , beim Austritt  $T_{j, \text{aus}}$  und im Reaktorraum  $T_r$ .

Für den Wärmefluß  $P_{\text{HF}}$  gilt:

$$P_{\text{HF}} = UA \left( T_r - \frac{T_{\text{j,ein}} - T_{\text{j,aus}}}{2} \right). \quad (2.11)$$

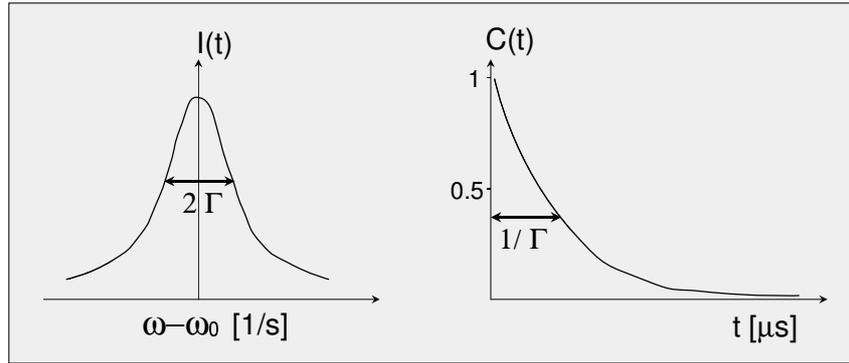
$U$  ist der Wärmedurchgangskoeffizient in  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$  und  $A$  die Wärmeaustauschfläche in  $\text{m}^2$ . Das Reaktorgefäß ist im Vergleich zum Mantel klein. Die Temperaturdifferenz ist groß, und damit erfolgt die Antwort des Systems schnell. Kleine Veränderungen im Reaktionsprofil sind sichtbar. Allerdings muß der Wärmefluß wegen der Abhängigkeit von  $UA$  von den Reaktionsbedingungen kalibriert werden. Dies geschieht mit einer definiert eingestellten Heizleistung im System vor der eigentlichen Reaktion. Der Vorteil gegenüber der Wärmebilanz ist, daß der Wärmefluß direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei der Wärmebilanz ist eine Kalibrierung nicht nötig. Für die Wärmebilanz  $P_{\text{HB}}$  gilt:

$$P_{\text{HB}} = FC_p (T_{\text{j,ein}} - T_{\text{j,aus}}). \quad (2.12)$$

$F$  ist die Flußrate in  $\text{kg s}^{-1}$  und  $C_p$  die Wärmekapazität des Thermostatisiermediums in  $\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ . Die Temperaturdifferenz zwischen Einlaß und Auslaß des Mantels ist vergleichsweise klein. Deshalb reagiert das System träger. Das heißt, kurzzeitige Veränderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit werden nicht sichtbar. Der Vorteil ist die Unabhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Wärmefluß und Wärmebilanz ergänzen sich also zu einer aussagekräftigen Methode. In Abb. 2.7 (rechts) ist exemplarisch ein Reaktionsprofil mit Kalibrierung dargestellt.

### 2.7.2 Dynamische Lichtstreuung

Dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung (DLS) liegt der aus der Akustik bekannte DOPPLER-Effekt zugrunde. Die Frequenz eines sich bewegenden Senders wird zu höheren oder tieferen Frequenzen verschoben, wenn sich dieser auf einen Empfänger zu- oder von ihm fortbewegt. Der Betrag der Verschiebung hängt von der Geschwindigkeit des Senders im Verhältnis zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls oder des Lichts ab. Dispergierte Teilchen bewegen sich aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung und haben eine Geschwindigkeitsverteilung. Streut monochromatisches Licht an Teilchen und ist das Streuvolumen klein, kann man die Frequenzverschiebung messen. Dies äußert sich in der Streuintensität bei Messung in kurzen Zeitintervallen durch Schwankungen um einen Mittelwert. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen bewirkt eine kontinuierliche Linienverbreiterung  $\Gamma$  des gestreuten Lichtes, welche proportional zum Diffusionskoeffizienten ist (Abb. 2.8). Bei der statischen Lichtstreuung wird hingegen der Mittelwert der Intensität gemessen. Die Frequenzverschiebung ist jedoch sehr klein. Deshalb macht



**Abb. 2.8:** Links: Linienprofil  $I(\omega)$  der durch DOPPLER-Effekt verbreiterten Spektrallinie mit der ihr zugeordneten Zeitkorrelationsfunktion ZKF  $C(t)$  (rechts).

man sich das WIENER-KHINTSCHIN-Theorem [156, 157] aus der klassischen Mechanik zunutze. Dieses besagt, daß zu einer Intensitätsverteilung  $I(\omega)$  im realen Frequenzraum eine fouriertransformierte Funktion  $C(t)$  (Zeitkorrelationsfunktion, Autokorrelationsfunktion ZKF) im dazu reziproken Zeitraum existiert (Abb. 2.8):

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) \cdot e^{i(\omega t)} dt. \quad (2.13)$$

$t$  ist die Zeit,  $\omega$  die Frequenz und  $i = \sqrt{-1}$ . Die kleine Frequenzverbreiterung im realen Raum führt im reziproken Raum zu einer meßbaren Relaxation. Das mathematische Verfahren, um aus dem statistischen Rauschen eine Relaxation zu bestimmen, heißt Autokorrelation (Selbstfaltung). Bei der dynamischen Lichtstreuung [158, 159, 160] wird die Zeitkorrelationsfunktion der Intensität  $g^2(t)$  bei gegebenem Streuvektor  $q$  mit Hilfe des Korrelators zugänglich:

$$g^2(t) = \frac{\langle I(0) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2}. \quad (2.14)$$

$I(0)$  ist die Intensität zum Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $I(t)$  die Intensität zum Zeitpunkt  $t$  und  $t$  die Korrelationszerfallszeit. Mit den Annahmen, daß 1. das gestreute Licht der GAUSS-Statistik gehorcht, 2. es sich um eine verdünnte Lösung und kleine Teilchen handelt und 3. ein homodynes Experiment (nur gestreutes Licht gelangt in den Detektor) vorliegt, ist die Intensitäts-ZKF  $g^2(t)$  mit der Feld-ZKF  $g^1(t)$  ( $E_s$  ist das Streufeld, linear polarisiert):

$$g^1(t) = \frac{\langle E_s^*(0) \cdot E_s(t) \rangle}{\langle E_s^2 \rangle} = \frac{S(q, t)}{S(q)} \quad (2.15)$$

über die SIEGERT-Beziehung verknüpft:

$$g^2(t) = 1 + \beta \cdot |g^1(t)|^2. \quad (2.16)$$

$S(q, t)$  ist der dynamische Strukturfaktor,  $S(q)$  der statische Strukturfaktor, welcher den Wert 1 im verdünnten System annimmt. Die Amplitude  $\beta$  der ZKF ist eine experimentelle Konstante zwischen 0 und 1.  $g^1$  ist die eigentlich interessante Größe, weil sie im Prinzip einer Theorie zugänglich ist [161]; das soll aber hier nicht weiter diskutiert werden. Wenn in das Streuvolumen mit kohärentem Licht konstanter Amplitude eingestrahlt wird und der Detektor nur Streulicht durch Einfachstreuung bei einem Streuvektor  $q$  empfängt, ist das Streufeld:

$$E_s(t) = \sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot e^{-iqr_j(t)} \quad \text{mit} \quad q = \frac{4\pi n_1}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.17)$$

$N$  ist die Zahl aller Teilchen im Streuvolumen,  $r_j(t)$  die Position der Teilchen  $j$ ,  $f_j(q)$  die Streuamplitude der Teilchen  $j$  und  $n_1$  der Brechungsindex des Lösungsmittels. Für monodisperse harte Kugeln ohne interpartikuläre Wechselwirkung, d. h. bei großer Verdünnung, beschreibt  $g^1$  eine reine Translationsbewegung. Das führt zu der Beziehung:

$$g^1(t) = \beta e^{-\Gamma t} \quad \text{mit} \quad \Gamma = D_0 \cdot q^2. \quad (2.18)$$

$D_0$  ist der kollektive Teilchen-Diffusionskoeffizient in verdünnter Lösung und  $\Gamma$  die Zerfallsrate der ZKF (Linienverbreiterung oder inverse Relaxationszeit). Bei realen Systemen sind die Teilchen polydispers. Die Exponentialfunktion wird dann in einer Reihe entwickelt:

$$\ln g^1(t) = -\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2 t^2}{2!} - \dots + \frac{(-1)^n \Gamma_n t^n}{n!}. \quad (2.19)$$

Dabei entspricht der erste Kumulant einem Diffusionskoeffizienten:

$$D_0 = \frac{\Gamma_1}{q^2}. \quad (2.20)$$

Aus dem ersten und zweiten Kumulanten erhält man die Uneinheitlichkeit  $\mu$  einer GAUSS-Verteilung:

$$\mu = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1^2} = \sigma^2, \quad (2.21)$$

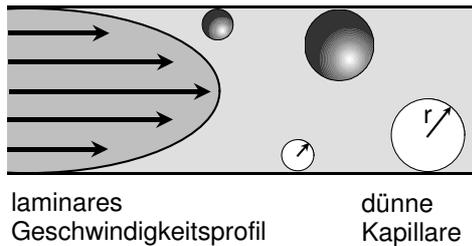
die das Quadrat der Standardabweichung  $\sigma$  darstellt. Mit Hilfe des STOKES-EINSTEIN-Gesetzes läßt sich aus dem translatorischen Diffusionskoeffizienten ein hydrodynamischer, intensitätsgemittelter Radius  $r_h$  berechnen:

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D_0}. \quad (2.22)$$

$k_B$  ist die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\eta_s$  die Viskosität des Lösungsmittels.

### 2.7.3 Kapillar-hydrodynamische Fraktionierung

Die kapillar-hydrodynamische Fraktionierung (CHDF = capillary hydrodynamic fractionation) stellt eine Methode zur Bestimmung von Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung kolloidaler Systeme dar. In den 70er Jahren diskutierten DIMARZIO und GUTTMAN die Separation von Teilchen einzig aufgrund hydrodynamischer Effekte [162, 163, 164]. Aus dieser Idee entwickelte sich die CHDF.



**Abb. 2.9:** Prinzip der kapillar-hydrodynamischen Fraktionierung (CHDF).

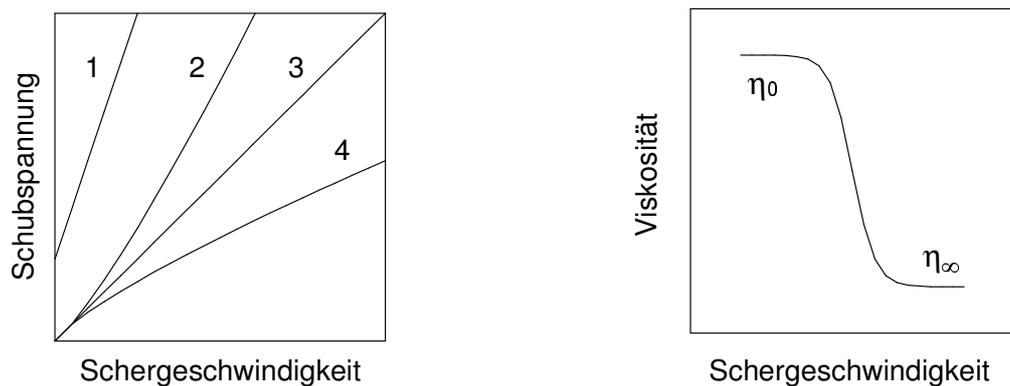
Das Kernstück des Gerätes besteht aus einer 100 m langen und 4  $\mu\text{m}$  dicken Kapillare (Abb. 2.9). Ein Eluat (niedermolekulare Tensidlösung) wird ständig mit einem hohen Druck (34.5 bar) und einem Fluß von 1.35 ml/min durch die Kapillare gepumpt und erzeugt dort ein laminares Geschwindigkeitsprofil. Die Probe wird in das System eingespritzt und gelangt in die Kapillare. Die kleinen Teilchen können sich näher am Rand der Kapillare aufhalten und sind im Mittel langsamer als die großen Teilchen. Große Teilchen werden also zuerst eluiert. Detektiert werden die eluierten Teilchen mit einem UV/VIS-Detektor. Mit Hilfe einer Eichkurve lassen sich hydrodynamische Durchmesser bis zu 1 000 nm und deren Verteilungsbreiten bestimmen.

### 2.7.4 Viskosität von Dispersionen

Die Transportphänomene von Fluiden werden auf mikroskopischer Ebene durch die Diffusion und auf makroskopischer Ebene durch die Viskosität beschrieben. Die Viskosität einer Dispersion ist ein Maß für die innere Reibung und daher eine für Anwendungen wichtige physikalische Größe [9]. Befindet sich zwischen zwei planparallelen Platten ein fluides Medium, so erfordert das Verschieben der Platte gegeneinander einen Kraftaufwand. Die zum Aufrechterhalten des Fließens notwendige Energie wird irreversibel in Reibungswärme dissipiert. Für stationäre laminare Strömung (NEWTONSches Fließverhalten) gilt:

$$\sigma = \eta \cdot \gamma. \quad (2.23)$$

$\sigma$  ist die Kraft/Fläche (Schubspannung),  $\gamma$  die Geschwindigkeit/Abstand der Platten (Schergeschwindigkeit) und  $\eta$  die Proportionalitätskonstante (Scherviskosität). Polymerdispersionen zeigen oft ein besonderes Fließverhalten (Abb. 2.10).



**Abb. 2.10:** Links: 1 BINGHAM-Verhalten (Dispersion mit Fließgrenze), 2 dilatante Systeme mit Scherverdickung, 3 Newtonsches Verhalten, 4 pseudoplastische oder strukturviskose Systeme mit Scherverdünnung, rechts: Scherverdünnung bei Dispersionen.

Für unendlich verdünnte Dispersionen mit monodispersen, undurchspülbaren und nicht solvatisierten Kugeln ist die relative Viskosität durch die EINSTEIN-Gleichung beschreibbar [165]:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad \text{mit} \quad \eta_r = \eta/\eta_s. \quad (2.24)$$

$\eta_s$  ist die Viskosität des Lösungsmittels,  $\eta$  die Viskosität der Dispersion,  $\eta_r$  die relative Viskosität und  $\phi$  der Volumenbruch. Bei endlichen Konzentrationen kann die relative Viskosität nach einer Virialreihe entwickelt werden:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + A\phi^2 + B\phi^3 + \dots \quad (2.25)$$

Bei konzentrierten Dispersionen tritt Scherverdünnung auf (Abb. 2.10). Bei sehr niedrigen und bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten zeigt die Viskosität ein Plateau. Daraus lassen sich zwei Scherviskositäten bestimmen, nämlich  $\eta_0$  bei niedrigen und  $\eta_\infty$  bei hohen Schergeschwindigkeiten. Zur Beschreibung des Viskositätsverhaltens konzentrierter Dispersionen sind viele halbempirische Ansätze gemacht worden [166, 167, 168, 169]. DOUGHERTY und KRIEGER [166] berücksichtigten das ausgeschlossene Volumen und führten einen maximal erreichbaren Volumenbruch  $\phi_m$  ein. Bei  $\phi = \phi_m$  geht die Viskosität gegen unendlich:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_m} \quad (2.26)$$

mit  $\eta = \eta_0$  bzw.  $\eta_\infty$ . Sie erhielten für Latex-Suspensionen mit einer Grenzviskosität  $[\eta] = 2.67$  für niedrige Scherraten einen maximalen Volumenbruch  $\phi_m = 0.57$  und für hohe Scherraten  $\phi_m = 0.68$ . Der maximale Volumenbruch wird von der Art der Packung (kubisch raum- oder flächenzentriert oder ungeordnet) bestimmt und hängt stark von der

Größenverteilung der Teilchen ab. QUEMADA [167] erhielt eine ähnliche Beziehung. Bei großen Volumenbrüchen  $\phi$  geht  $\eta_0$  gegen unendlich:

$$\eta_0 = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}. \quad (2.27)$$

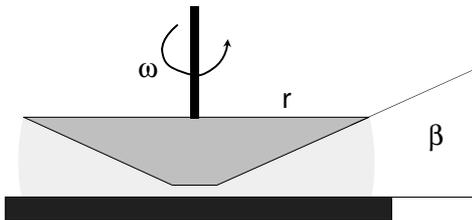
Die Scherviskositäten lassen sich mit einem Rheometer bestimmen. Bei einer Kegel-Platte-Anordnung (Abb. 2.11) befindet sich die Dispersion zwischen einer feststehenden Platte und einem beweglichen Kegel mit dem Kegelwinkel  $\beta$ . Bei dieser Geometrie ist die Schergeschwindigkeit  $\gamma$  über den gesamten Radius konstant:

$$\gamma = \frac{\omega}{\beta}. \quad (2.28)$$

$\omega$  ist die sich einstellende Geschwindigkeit des Kegels. Über das gemessene Drehmoment  $M$  und den Radius  $r$  des Kegels ist die Schubspannung zugänglich:

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi r^3}. \quad (2.29)$$

Damit kann man die Scherviskosität nach Gleichung 2.23 bestimmen.



**Abb. 2.11:** Kegel-Platte-Rheometer zur Bestimmung der Scherviskosität.

# 3

## Stabilitätsneutrales Referenzsystem zur Bewertung von Stabilisatoren

Die klassischen Bestandteile einer Rezeptur für die Emulsionspolymerisation sind Wasser, wasserlöslicher Initiator, Stabilisator, Monomer und eventuell Comonomere bzw. Costabilisatoren. Um die Effektivität und den Einfluß eines Stabilisators in der Emulsionspolymerisation zu untersuchen, ist es von entscheidender Bedeutung, daß der Feststoffgehalt der Dispersion möglichst hoch ist und daß die einzelnen Komponenten nicht zusätzlich zur Stabilität der Teilchen beitragen. Auf die Wahl des Initiators ist dabei besonders zu achten. Beispielsweise ist es möglich, mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator, ohne zusätzlichen Stabilisator, Emulsionspolymerisationen koagulatfrei durchzuführen, wobei Teilchen im Nanometer-Bereich entstehen. In die Literatur sind solche Polymerisationen als *emulsifier free emulsion polymerisations* eingegangen [170, 171]. Die geladenen Gruppen am Initiator bzw. an den Comonomeren bilden während der Polymerisation in situ elektrostatisch stabilisierende Oligomere. Allerdings sind keine sehr großen Feststoffgehalte möglich. Im nun folgenden Teil wird ein Referenzsystem vorgestellt, welches den geforderten Bedingungen (nichtionisch, salzfrei und nichtstabilisierend wirkend, bis auf den Stabilisator selbst) gerecht wird. Als Vergleich zum stabilitätsneutralen Initiator PEGA 200 dient der stabilisierende Inisurf PEGA 2 000 mit PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 2 000 g/mol und wasserunlösliches Azobisisobutyronitril.

### 3.1 Referenzsystem für die Emulsionspolymerisation

Als Referenzsystem wird ein Ansatz mit einem Feststoffgehalt von ca. 20 Gewichtsprozent (Tab. 3.1) verwendet. Dabei handelt es sich um einen Feststoffgehalt, der nicht zu weit von industriellen Dispersionen (ca. 50 Gewichtsprozent) entfernt ist, aber noch keinerlei Vis-

kositätsprobleme verursacht. Als Monomer dient Styrol, weil es ein relativ hydrophobes, unpolares, nicht stabilisierendes Monomer ist und sich seine Polymerdispersionen durch die hohe Glasübergangstemperatur (100 °C) leicht im Transmissionselektronenmikroskop charakterisieren lassen. Es wird ein Initiator eingesetzt, der allen geforderten Bedingungen gerecht wird: PEGA 200. Auf die Synthese und Eigenschaften dieses Initiators wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Einige Dispersionen sind mit 1,3-Diisopropenylbenzol (2% 1,3-DIPB bzgl. Monomer) vernetzt. Der Vernetzer hat keinen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf und die Teilcheneigenschaften im ungequollenen Zustand. Die Stabilisatormenge wird auf die Monomermenge bezogen und mit S (in %) bezeichnet. Für Kalorimeteransätze ist dieser Referenzansatz aus technischen Gründen um den Faktor 1.5 vergrößert. Diese Ansätze gelten für alle durchgeführten Emulsionspolymerisationen (es sei denn, es ist anders angegeben) und sind als *batch*-Verfahren durchgeführt. Durch gravimetrische und kalorimetrische Bestimmung ist sichergestellt, daß die Umsätze sehr nahe bei 100 % liegen. In den meisten Fällen ist die Reaktion unter diesen Bedingungen nach spätestens 3 Stunden beendet.

**Tab. 3.1:** Referenz-Ansatz zur Emulsionspolymerisation

Wasser		40.0 g	Temperatur	82 °C
Stabilisator	ionisch	0.10 g	Rührgeschwindigkeit	350 rpm
bzw.	nichtionisch	2.50 g	Reaktionszeit	6 h
Monomer	Styrol	10.0 g		
ev. Vernetzer	1,3-DIPB	0.20 g		
Initiator	PEGA 200	0.31 g		

## 3.2 Initiator PEGA 200

Viele bekannte Initiatoren genügen den geforderten Bedingungen (nichtionisch, salzfrei und nicht stabilisierend) nicht. Sie tragen negative oder positive Ladungen wie z. B. Kaliumperoxodisulfat (KPS) und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V 50), welche zur Stabilität in der Emulsionspolymerisation beitragen. CHU et al. [172] fanden, daß V 50 bei höheren Konzentrationen in Kombination mit kationischen Tensiden zusätzlich stabilisiert. Andere Initiatoren sind nicht in Wasser löslich wie z. B. Azobisisobutyronitril (AIBN); sie sind nicht sehr effektiv und erzeugen in der Emulsionspolymerisation viel Koagulat [173, 174, 175, 176]. Eine weitere Komponente, die störend wirkt – insbesondere beim Einsatz von Polyelektrolyten als Stabilisatoren –, ist Salz. Salz beeinflusst die Konformation der Polyelektrolyte. Das kann zum Verlust an Stabilisierungseigenschaften führen.

Um dies zu vermeiden, sollte der Salzgehalt so gering wie möglich gehalten werden. KPS wirkt zusätzlich auch als Salz, weshalb es doppelt ungeeignet ist. Diese Tatsache wurde bislang bei vielen Emulsionspolymerisationen nicht genügend berücksichtigt.

1978 beschrieben WALZ, BOEMER und HEITZ [177] die Synthese nichtionischer Initiatoren aus AIBN und Polyethylenglykol (PEG) mit verschiedenen Molekulargewichten. Initiatoren, die nur eine Azo-Gruppe enthalten, werden als Polyethylenglykol-Azoinitiatoren (PEGA) bezeichnet [178]. Je nach Größe des Molekulargewichtes des PEG-Blocks sind sie gut bis mäßig wasserlöslich. Motivation für diese Initiatoren war die alternative Möglichkeit, Blockcopolymere mittels radikalischer Polymerisation herzustellen statt durch aufwendige anionische Polymerisation. Diese kann in organischen Lösungsmitteln als Lösungsmittelpolymerisation oder in wässrigen Systemen als Emulsionspolymerisation verlaufen [78, 179, 180]. TAUER [117] findet, daß nur Initiatoren mit Polyethylenglykolen  $\geq 2000$  g/mol stabilisierende Eigenschaften besitzen. Initiatoren mit PEG kleinerer Molekulargewichte wirken nicht stabilisierend, sind aber immer noch mäßig in Wasser löslich. PEGAs können direkt oder zusätzlich funktionalisiert als Inisurfs in der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden [178, 181, 182, 183, 184]. Die Derivatisierung von AIBN ist ein Forschungsfeld für sich und wird kommerziell betrieben [185]. Nichtionische Initiatoren von Wako sind von SCHECHTMAN [116] und TORII et al. [186] in der Emulsionspolymerisation untersucht worden.

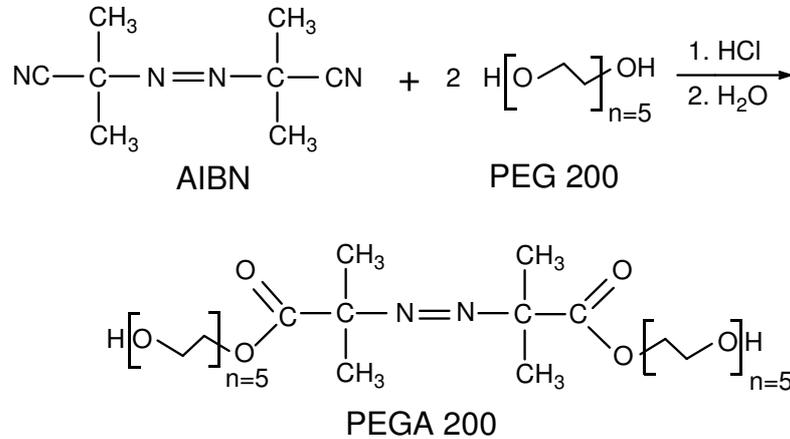
Die PEGA-Initiatoren mit sehr kurzen PEG-Blöcken ( $MG = 200$  g/mol) standen im Schatten, weil weder Blockcopolymere mit solch kurzen Blöcken interessant waren, noch stabilisierende Eigenschaften vorhanden waren. KASPAR et al. [187, 188] verwendeten erstmals PEGA 200 als stabilitätsneutralen Initiator in der Emulsionspolymerisation. Die kurzen PEG-Ketten sind zu kurz, um als sterische Stabilisatoren zu wirken, verleihen dem Initiator aber die nötige Wasserlöslichkeit. ANTONIETTI et al. [126] finden beim Einsatz von PEGA 200 in der Emulsionspolymerisation kleinere Teilchen als mit KPS.

Bisher gibt es in der Literatur zwar Untersuchungen mit PEGA 200 und Derivaten von PEGA 200 in der Emulsionspolymerisation, aber keine Bestätigung dafür, daß dieser Initiator tatsächlich nicht zur Stabilität beiträgt. Wie die nachfolgenden Untersuchungen ergeben, eignet sich PEGA 200 hervorragend als stabilitätsneutraler Initiator in der Emulsionspolymerisation zur Untersuchung von Stabilisatoren und wird hier eingesetzt.

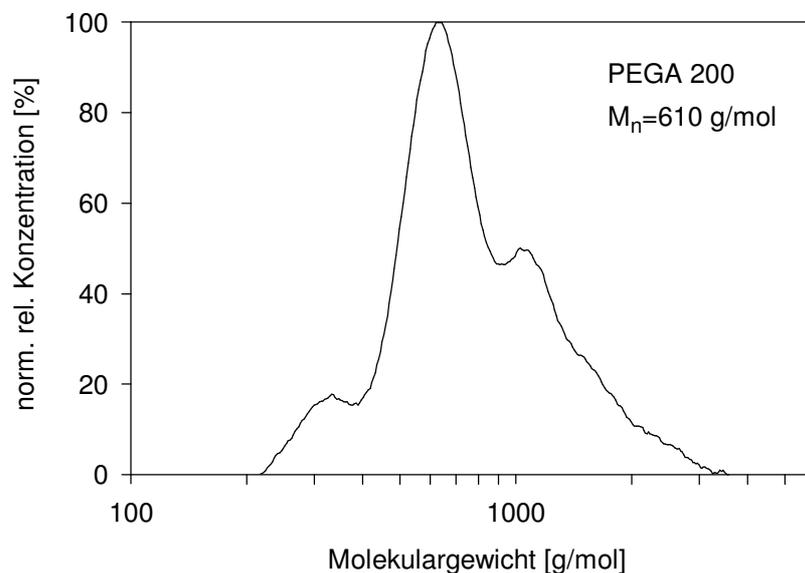
### 3.2.1 Synthese

PEGA 200 und PEGA 2000 wurden nach der Synthesevorschrift von WALZ, BÖMER, HEITZ [177] hergestellt. Die Synthese ist unter dem Namen PINNER-Reaktion bekannt. Abb. 3.1 zeigt den Syntheseweg für den Initiator PEGA 200. Es handelt sich um das

Kondensationsprodukt aus AIBN und PEG. Die PINNER-Reaktion verläuft über eine Iminoesterhydrochlorid-Zwischenstufe. Polyethylenglykol wird im Überschuss eingesetzt, um die Monoazoverbindung zu erhalten. Weitere Einzelheiten sind dem experimentellen Teil 7.1 zu entnehmen.



**Abb. 3.1:** Synthese des Polyethylenglykol-Azoinitiators PEGA 200 nach WALZ, BÖMER, HEITZ [177].



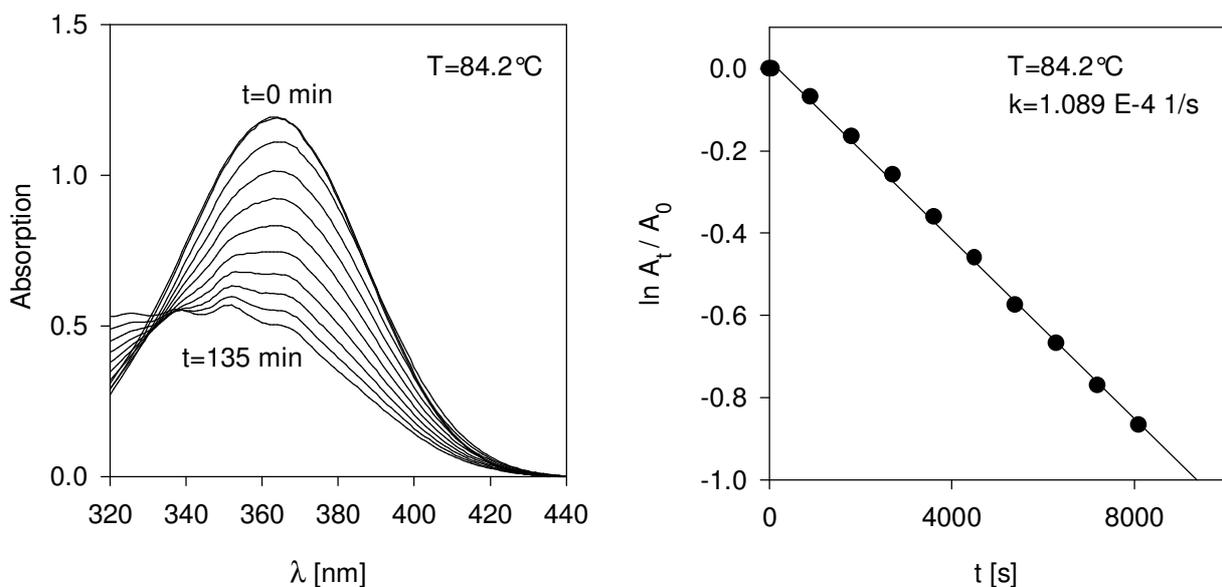
**Abb. 3.2:** GPC-Analyse von PEGA 200 in THF, RI-Detektion.

Das Molekulargewicht von PEGA 200 wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt (Abb. 3.2). Das Elugramm zeigt den erwarteten Hauptpeak (58 %) bei  $M_n = 610$  g/mol. Da mit Polystyrol kalibriert wurde, erhält man eine Abweichung zum berechneten Molekulargewicht von 554 g/mol. Im GPC-Diagramm ist eine kleine Schulter

bei kleineren Molekulargewichten zu sehen, die dem Ausgangsprodukt PEG 200 (7%) entspricht, und eine größere Schulter (35%), die höheren Kondensationsprodukten entspricht. Die höheren Kondensationsprodukte wirken bei der Emulsionspolymerisation nicht störend und wurden in Kauf genommen. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung des Hauptproduktes (Kapitel 7.1). Die Infrarotspektroskopie zeigt die charakteristische C=O-Valenzschwingung der Carbonylbande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  und die C–O-Valenzschwingung der Ethylenoxidbande bei  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Die C≡N-Valenzschwingung der Nitril-Bande bei  $2240\text{ cm}^{-1}$  ist verschwunden.

### 3.2.2 Zerfallskinetik

Für die Emulsionspolymerisation ist wichtig, wie die thermischen Zerfalleigenschaften von PEGA 200 aussehen. Die Stickstoff-Doppelbindung des Initiators hat einen  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang bei ca. 360 nm, welcher sich eignet, die Zerfallskinetik zu untersuchen [189].



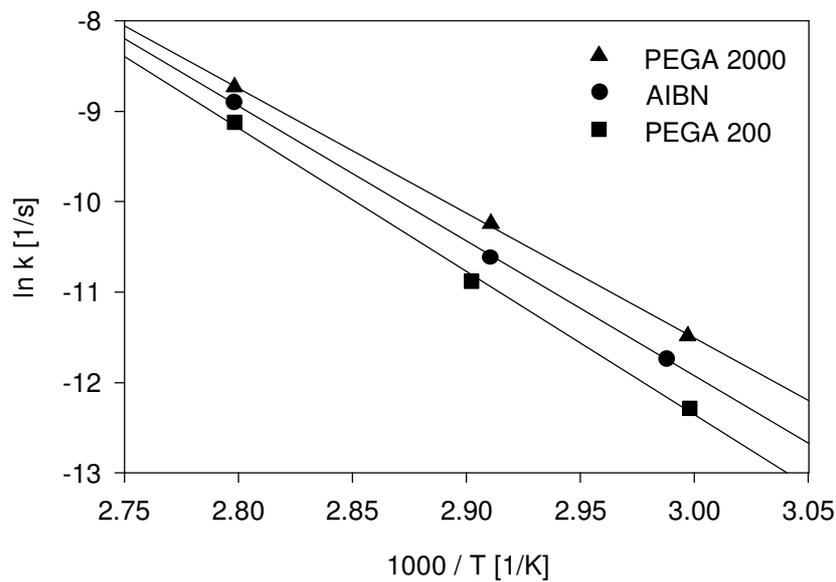
**Abb. 3.3:** Zerfall von PEGA 200 bei  $84.2^\circ\text{C}$  in Toluol: Abnahme der UV-Absorptionsbande bei  $\lambda = 363\text{ nm}$  in Abhängigkeit der Zeit,  $A_0$  ist die Absorption zur Zeit  $t = 0$ ,  $A_t$  zur Zeit  $t$ .

Exemplarisch ist die Abnahme der Absorption von PEGA 200 bei  $84.2^\circ\text{C}$  in Abb. 3.3 dargestellt. Diese wurde bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 3.2) aufgenommen und ermöglichte die ARRHENIUS-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$  und des präexponentiellen Faktors  $A$  (Abb. 3.4 und Tab. 3.3).

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.1)$$

**Tab. 3.2:** Zerfallskonstanten von AIBN, PEGA 200 und PEGA 2000

T [°C]	Zerfallskonstante $k$ [s <sup>-1</sup> ]			Halbwertszeit
	AIBN	PEGA 2000	PEGA 200	
60.5		$1.03 \cdot 10^{-5}$	$4.61 \cdot 10^{-6}$	42 h
61.5	$7.98 \cdot 10^{-6}$			
70.4	$2.44 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-5}$		
71.4			$1.89 \cdot 10^{-5}$	10 h
84.2	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	1 h 45 min

**Abb. 3.4:** ARRHENIUS-Auftragung von AIBN, PEGA 200 und PEGA 2000.**Tab. 3.3:** Aus der ARRHENIUS-Auftragung ermittelte Aktivierungsenergien  $E_a$  und prä-exponentielle Faktoren  $A$ , Vergleich mit [177].

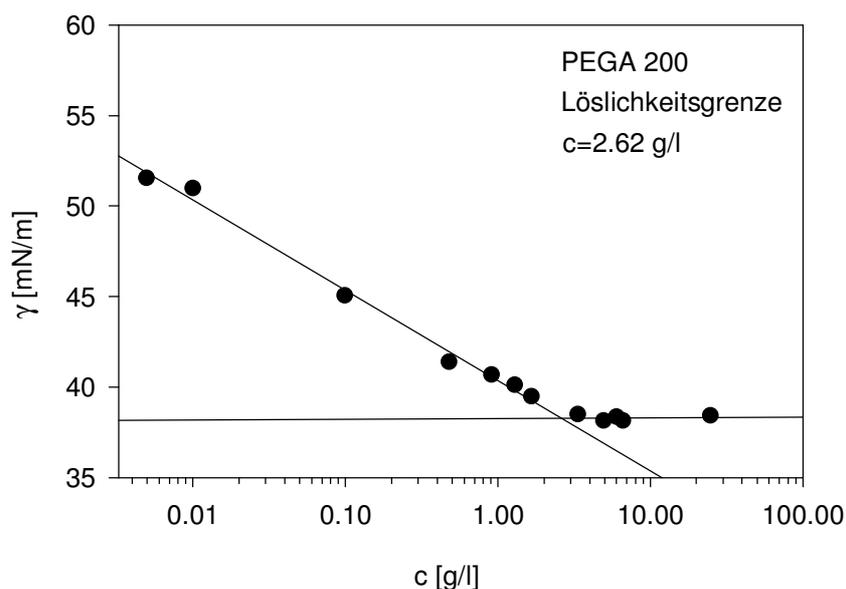
Initiator	AIBN	PEGA 2000	PEGA 200	AIBN [177]	PEGA 300 [177]
Lösemittel	Toluol	Wasser	Toluol	o-Xylol	o-Xylol
$E_a$ [kJ/mol]	124.0	114.8	131.8	131.8	124.0
$A$ [s <sup>-1</sup> ]	$1.79 \cdot 10^{14}$	$9.77 \cdot 10^{12}$	$1.89 \cdot 10^{15}$	$3.16 \cdot 10^{15}$	$1.99 \cdot 10^{14}$

Zum Vergleich sind  $E_a$  und  $A$  von AIBN und PEGA 2000 mitbestimmt worden. Die thermischen Zerfallseigenschaften von PEGA 200, PEGA 2000 und AIBN unterscheiden sich nicht erheblich. Ähnliche Zerfallseigenschaften finden HEITZ et al. [177] für AIBN

durch Bestimmung der Volumenzunahme des Stickstoffs in Abhängigkeit von der Zeit. Sie finden bei AIBN für die Zerfallskonstante bei 60 °C einen Wert von  $6.84 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Dieser stimmt mit dem hier gefundenen Wert von  $6.47 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  gut überein. VAN HOOK und TOBOLSKY [189] finden einen etwas höheren Wert von  $9.74 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Die hier gefundenen Zerfallskonstanten von PEGA 200 sind etwas niedriger als die von HEITZ et al. [177] gefundenen Zerfallskonstanten des PEGA 300 bei 60 °C ( $4.09 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $7.20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Mit PEGA 200 steht ein Initiator zur Verfügung, der nichtionisch und salzfrei ist, in Wasser besser löslich ist als AIBN und ähnliche thermische Zerfallseigenschaften wie AIBN hat.

### 3.2.3 Oberflächenspannung – Löslichkeitsgrenze

Die Oberflächenspannung von Lösungen mit PEGA 200 nimmt mit zunehmender Konzentration an PEGA 200 ab. Bei einer Konzentration von 2.6 g/l ändert sich die Oberflächenspannung nicht mehr, und die Lösung wird trüb (Abb. 3.5).



**Abb. 3.5:** Oberflächenspannung  $\gamma$  von PEGA 200 (Ringmethode).

Ein solches Verhalten der Oberflächenspannung ist zwar typisch für Tensidlösungen mit einer kritischen Mizellbildungskonzentration. Aber die Mizellen niedermolekularer Tensidlösungen sind sehr klein und die Lösungen nicht trüb. Bei der Konzentration 2.6 g/l handelt es sich um die Löslichkeitsgrenze von PEGA 200. Bei Konzentrationen größer 2.6 g/l liegt PEGA 200 in Form von großen Teilchen als 2. Phase in Wasser vor. Die eingesetzte Konzentration von PEGA 200 bei der Emulsionspolymerisation beträgt 7.75 g/l,

welche etwas oberhalb der Löslichkeitsgrenze liegt. Wie später gezeigt wird, hat dies in wässrigen Systemen keinen bedeutenden Einfluß auf die Stabilisierung von Teilchen.

### 3.3 Initiator PEGA 200 im Referenzsystem

Durch zwei Experimente wird demonstriert, daß der Initiator PEGA 200 den Erwartungen in der Emulsionspolymerisation entspricht. Erstens wird der Beitrag der Stabilisierung von PEGA 200 ermittelt. Zweitens wird überprüft, ob das System tatsächlich annähernd salzfrei ist ( $\text{CO}_2$  aus der Luft wurde nur während der Polymerisation selbst ausgeschlossen). Mehrere Latizes unter Verwendung des anionischen KPS, des kationischen V 50 und des neutralen PEGA 200 als Initiator sind hergestellt worden. Die Polymerisationen wurden erstens ohne Stabilisator, zweitens mit den zwei sehr gut stabilisierenden, niedermolekularen ionischen Tensiden SDS und CTAB durchgeführt und drittens mit nichtionischen Blockcopolymeren (Tab. 3.4).

**Tab. 3.4:** Latizes, hergestellt mit verschiedenen Initiatoren und Stabilisatoren: Natriumdodecylsulfat SDS, Hexadecyltrimethylammoniumbromid CTAB ( $S = 1\%$ ), nichtionisches Blockcopolymer SE1030 ( $S = 25\%$ ), Feststoffgehalt: 20% Styrol, Durchmesser  $d$ , Standardabweichung  $\sigma$ , Koagulat KO.

Latex	Stabilisator	Initiator	$d$ (DLS) [nm] / $\sigma$	KO [%]
LA 1	ohne	PEGA 200	–	100
LA 2	ohne	KPS	627 / 0.30	9.3
LA 3*	ohne	V 50	878 / 0.46	71
LA 4	SDS	PEGA 200	69.8 / 0.17	0
LA 5	SDS	KPS	146 / 0.31	3.9
LA 6	SDS	AIBN	149 / 0.10	57
LA 7	CTAB	PEGA 200	65.6 / 0.25	4.6
LA 8	CTAB	V 50	264 / 0.46	40
LA 9	SE1030	PEGA 200	123 / 0.45	1
LA 10	SE1030	KPS	136 / 0.64	0
LA 11	SE1030	V 50	101 / 0.27	0

\* Vollständiger Umsatz erst nach 2 Tagen, eventuell thermische Polymerisation.

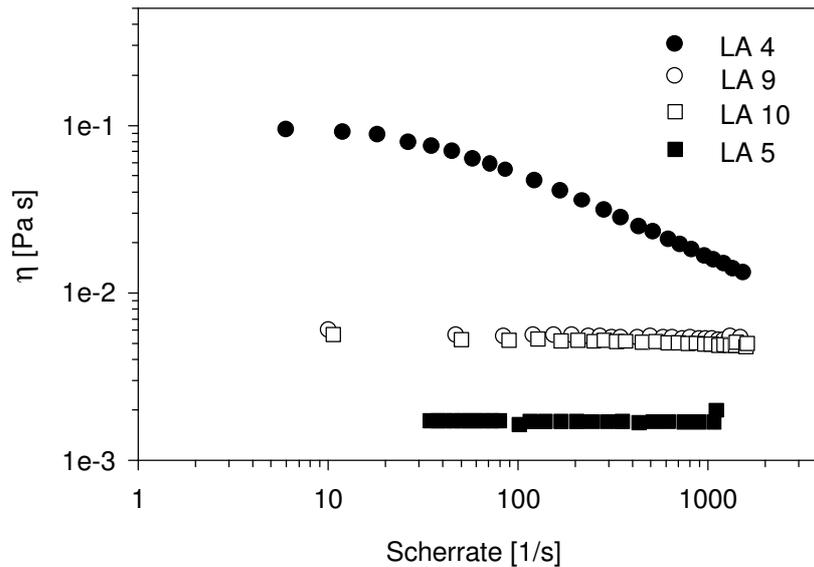
### 3.3.1 Beitrag von PEGA 200 zur Stabilisierung

Wie erwartet, entsteht bei der Verwendung von KPS als Initiator ohne zusätzlichen Stabilisator ein Latex (LA 1), der zwar aus großen Teilchen besteht, aber einen relativ kleinen Koagulatanteil besitzt. Hingegen läßt sich eine Emulsionspolymerisation mit PEGA 200 ohne zusätzlichen Stabilisator nicht durchführen. Es entsteht 100 % Koagulat (LA 2: ein großer Klumpen, der teilweise aus nicht-stabilisierten Teilchen im Mikrometerbereich besteht). Mit sehr guten Stabilisatoren SDS und CTAB (LA 4, LA 7) erhält man kleine Teilchen im Bereich von 70 nm und einen Koagulatgehalt kleiner 5 %. Offensichtlich stabilisiert PEGA 200 ohne zusätzlichen Stabilisator im hier vorgestellten System nicht. Auffällig ist, daß die Latizes, die mit den ionischen Initiatoren hergestellt wurden (LA 5 und LA 8), größer im Durchmesser sind und etwas mehr Koagulat enthalten als die PEGA 200 initiierten Latizes. Das ist offensichtlich eine Folge der Elektrolytwirkung von KPS.

### 3.3.2 Salzfrees System mit PEGA 200

Zur Kontrolle, ob das Referenzsystem mit PEGA 200 annähernd salzfrei ist, eignet sich die Bestimmung der Viskosität des Latex. Die Viskosität des Latex wurde mit einem Kegel-Platte-Rheometer in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bestimmt. Ist die Viskosität bei elektrostatisch stabilisierten Systemen trotz niedrigem Feststoffgehalt hoch, bedeutet dies, daß der *effektive* Volumenbruch wesentlich größer ist als der aus dem Feststoffgehalt berechnete. Die Ladungen auf der Teilchenoberfläche sind nicht abgeschirmt, die DEBYE-Länge ist groß, und die Ionenstärke im System ist niedrig.

Genau dieser Effekt spiegelt sich in Abb. 3.6 wider. Der elektrostatisch stabilisierte Latex LA 4 zeigt eine hohe Viskosität und Scherverdünnung, wie es bei vergleichsweise hohen Volumenbrüchen vorkommt. Die Ladungen werden nicht abgeschirmt, d. h. die Lösung hat eine geringe Ionenstärke. Der mit KPS initiierte Latex LA 5 zeigt eine niedrige Viskosität, kaum größer als die von Wasser. Die Ladungen sind durch die vorhandenen Salzionen von KPS völlig abgeschirmt. Die mit dem nichtionischen Blockcopolymer stabilisierten Latizes LA 9 und LA 10 zeigen keine Abhängigkeit vom verwendeten Initiator. Die Viskosität ist etwas höher als bei LA 5, weil die Menge des eingesetzten Stabilisators um den Faktor 25 größer ist.



**Abb. 3.6:** Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit verschieden stabili-sierter und initiiertes Latizes bei gleichem Feststoffgehalt.

### 3.4 Quantifizierung der Effektivität von Stabilisatoren während der Polymerisation

Mit PEGA 200 steht ein idealer Initiator zur Verfügung, Stabilisatoren aller Art bzgl. ihrer Effektivität während der Emulsionspolymerisation zu untersuchen, weil er nichtionisch und salzfrei ist und nicht zur Stabilität beiträgt. Zur Beurteilung, ob ein Stabilisator *effektiv* ist, sind zwei Parameter geeignet: erstens das Koagulatverhalten (der gesamte Bereich von 0 bis 100 %) und zweitens die Teilchengröße (Bereich ca. 50 bis 1000 nm). Beide sollten möglichst klein sein, damit ein Stabilisator effektiv ist. Aus dem experimentell ermittelten Feststoffgehalt und dem Teilchenradius lassen sich zwei handliche Parameter berechnen:

- Die entstandene Grenzfläche pro Gramm eingesetztem Stabilisator  $A_S$ .
- Der fiktive Durchmesser  $d_F$  einer Kugel, deren Oberfläche der Fläche entspricht, die durch ein Stabilisatormolekül besetzt oder stabilisiert wird. Hierbei wird der *Polymerereffekt* berücksichtigt. Dieser Parameter macht deutlich, wieviel besser Polymere stabilisieren als niedermolekulare Tenside bezogen auf ein Molekül.

Für die Gültigkeit von  $A_S$  muß die Annahme gemacht werden, daß die Teilchen monodispers sind. Für die Gültigkeit von  $d_F$  muß die zweite Annahme gemacht werden, daß

sich alle Stabilisatormoleküle an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Wasser befinden. Eine nähere Diskussion, ob diese Annahmen gerechtfertigt sind, folgt in 4.4.

Zwei weitere molekulare Größen sind die Anzahl der Stabilisatormoleküle  $N_P$ , die ein Latexteilchen stabilisieren, und die Fläche  $A_T$ , die ein Stabilisatormolekül auf dem Teilchen einnimmt. Zur Berechnung dieser Parameter wurde das Programm ET.EXE, Version 7.3 geschrieben und benutzt (vgl. Anhang C).

Der Parameter  $d_F$  berechnet sich aus der Fläche  $A_T$ , die ein Stabilisatormolekül auf dem Teilchen einnimmt, eignet sich aber besser zur Visualisierung der Unterschiede in der Stabilisatoreffektivität als  $A_T$ :

$$d_F = 2\sqrt{\frac{A_T}{4\pi}}. \quad (3.2)$$

# 4

## Effektivität und Eigenschaften polymerer Stabilisatoren

Eine hohe Effektivität eines Stabilisators ist aus vielen Gründen wichtig (Kostenfrage, Umweltproblematik, Materialeigenschaften). In diesem Abschnitt werden verschiedene polymere Stabilisatoren hinsichtlich ihrer Effektivität verglichen. Monomolekular und mizellar in Wasser lösliche Polymere werden als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation eingesetzt. Die Stabilisatoren sind in drei Gruppen eingeteilt:

- nichtionische Stabilisatoren
- statistische Polyelektrolyt-Copolymere
- Polyelektrolyt-Blockcopolymere

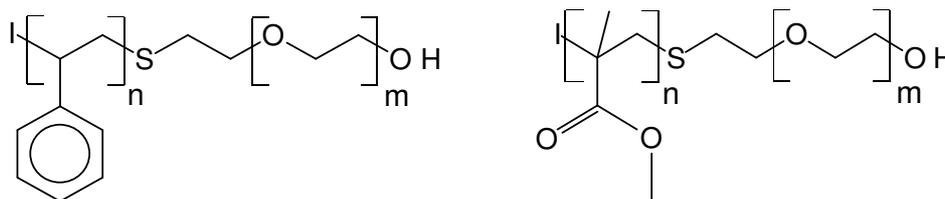
### 4.1 Nichtionische Stabilisatoren

Zwei mögliche Fälle der sterischen Stabilisierung werden hier betrachtet: 1. die Anbindung durch physikalische Adsorption mit nichtionischen Blockcopolymeren und 2. die kovalente Anbindung mit Hilfe des Makroinitiators PEGA 2000 (Inisurf).

#### 4.1.1 Nichtionische Blockcopolymere

Die molekularen Parameter der eingesetzten Blockcopolymere vom Typ Polystyrol-b-polyethylenoxid bzw. Polymethylmethacrylat-b-polyethylenoxid (PS-PEO, PMMA-PEO) sind in Abb. 4.1 und Tab. 4.1 dargestellt. Die Blockcopolymere sind von der Firma Th. Goldschmidt AG durch radikalische Polymerisation von Styrol, Kettenübertragung

mit Monothioethylenglykol und anschließende anionische Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt worden. Zwei Varianten sind BE1030 mit einem n-Butylmethacrylat-Block (BMA) und SE1030A, bei dem die Endgruppe des Ethylenoxid-Blocks sulfatiert ist. Für die Herstellung von Polymerdispersionen mit den nichtionischen Blockcopolymeren gilt ein leicht variiertes Referenzansatz. Statt 10 g Monomer werden wegen der geringen Effektivität des Stabilisators 5 g oder 6 g Monomer eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt entweder 82 °C oder 60 °C. Aus kalorimetrischen und gravimetrischen Untersuchungen folgt, daß die Polymerisation nach spätestens drei Stunden beendet ist.



**Abb. 4.1:** Nichtionische Blockcopolymeren PS-PEO, PMMA-PEO der Firma Th. Goldschmidt AG, I = Initiatorfragment.

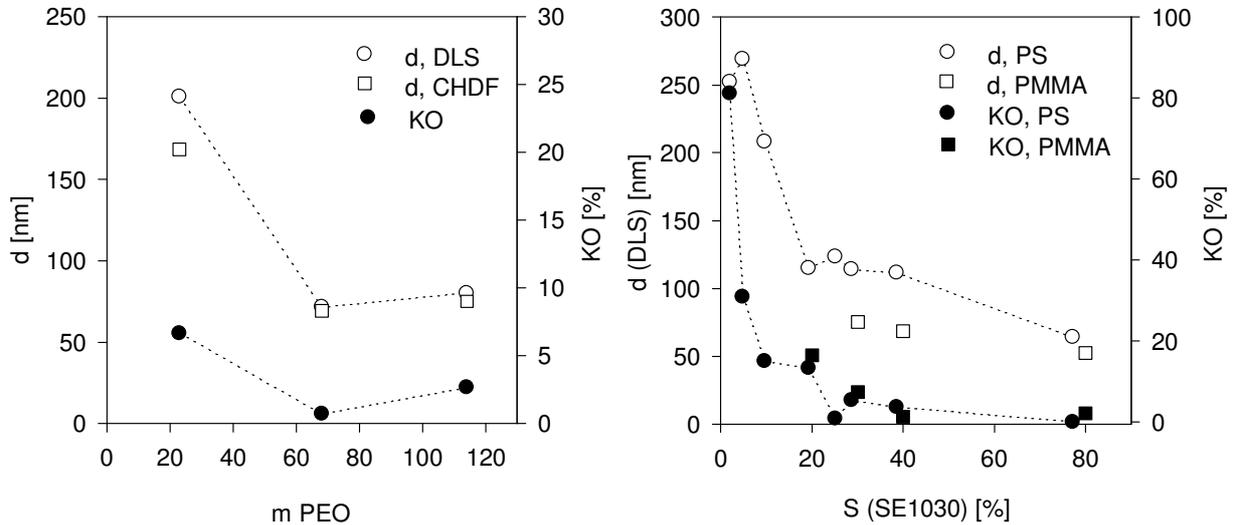
**Tab. 4.1:** Molekulare Parameter der nichtionischen Blockcopolymeren PS-PEO, PMMA-PEO der Firma Th. Goldschmidt AG.

Bezeichnung	Hydrophober Block	n	Hydrophiler Block	m	MG [g/mol]
SE1010	PS	10	PEO	23	2 000
SE1030	PS	10	PEO	68	4 000
SE1050	PS	10	PEO	114	6 000
ME1010	PMMA	10	PEO	23	2 000
ME1030	PMMA	10	PEO	68	4 000
BE1030	PBMA	7	PEO	68	4 000
SE1030A	PS	10	PEO sulfatiert	68	4 000

### Einfluß der PEO-Blocklänge

In Abb. 4.2 (links) ist die Abhängigkeit des Durchmessers und des Koagulatgehalts von der PEO-Blocklänge des PS-PEO-Blockcopolymeren für PS-Latizes dargestellt. In diesem Fall betrug die Polymerisationstemperatur 60 °C. Der Durchmesser der Latizes nimmt stark ab, wenn der PEO-Block von MG = 1 000 g/mol auf 3 000 g/mol vergrößert wird. Wird der PEO-Block weiter vergrößert (> 3 000 g/mol), verändert sich die Teilchengröße nur wenig.

Dieses Verhalten wurde auch von PIIRMA [99] und BERGER et al. [103] gefunden, die KPS als Initiator verwendet haben. Ähnliches gilt für das Koagulatverhalten. Das sulfatierte SE1030A zeigt keine detektierbaren Unterschiede zum nicht-sulfatierten SE1030.

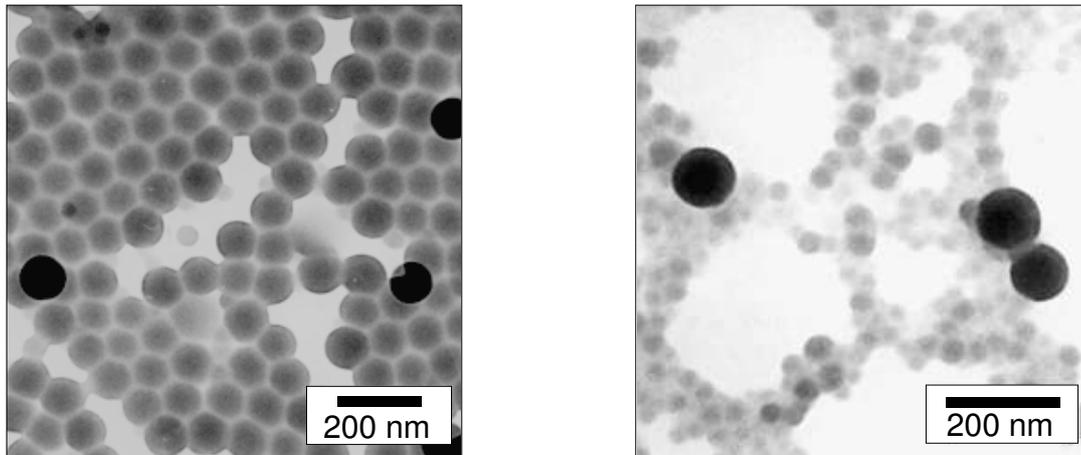


**Abb. 4.2:** Links: Einfluß der PEO-Länge (60 °C,  $S = 24\%$ , 6 g Styrol), rechts: Einfluß der Stabilisatormenge SE1030 auf die Teilchengröße und den Koagulatgehalt bei PS- und PMMA-Latizes,  $m =$  Zahl PEO Monomereinheiten,  $S =$  Stabilisator pro Monomer,  $d =$  Durchmesser (DLS), KO = Koagulat (82 °C, 5 g Monomer).

### Einfluß des Stabilisatorgehaltes

Der Stabilisatorgehalt  $S$  des SE1030-Blockcopolymeren wurde von 5 bis 80 Gew.-% bezüglich Monomer variiert (Abb. 4.2, rechts). Es wurden sowohl PS- als auch PMMA-Latizes bei 82 °C hergestellt. Die Durchmesser der PS- und PMMA-Latizes nehmen mit zunehmendem Stabilisatorgehalt ab. Dies entspricht den klassischen Beobachtungen. Die SMITH-EWART-Kinetik gilt für diese Blockcopolymeren allerdings nicht. Die Teilchenzahl pro ml Wasser ist von der Emulgatorkonzentration  $N \propto [E]^{1.1-1.5}$  abhängig. Der Koagulatgehalt nimmt erst bei  $S = 25\%$  einen Wert von kleiner 5% an. Bei Polystyrollatizes sind in einigen Fällen bei höheren Stabilisatormengen ( $S > 25\%$ ) bimodale Teilchengrößenverteilungen zu sehen (Abb. 4.3). Weil die Blockcopolymermenge sehr groß ist, ist anzunehmen, daß es sich bei den kleinen Teilchen um *frozen micelles* handelt, die praktisch *tot* in der Reaktionsmischung vorliegen und nicht als Stabilisator aktiv sind. Prinzipiell könnte es sich auch um Produkte einer sekundären Nukleierung handeln, was aber in diesem Fall unwahrscheinlich ist. PEGA 200 zeigt in allen Fällen mit anderen Stabilisatoren keine sekundäre Nukleierung. PMMA-Latizes bestehen generell aus kleineren

Teilchen als PS-Latizes bei gleicher Stabilisatormenge und sind wesentlich enger verteilt als die PS-Latizes.



**Abb. 4.3:** TEM: PS-Latex mit 26 Gew.-% SE1030 Blockcopolymer, monodisperse Teilchen (links) und kleine *frozen micelles* an einer anderen Stelle des Grids (rechts).

### Einfluß der Ankergruppe

Ein PS- und ein PMMA-Latex wurde je mit einem PS-PEO (SE1030) und einem PMMA-PEO (ME1030) Blockcopolymer ( $S = 28 - 29\%$ ) bei  $82^\circ\text{C}$  hergestellt (Tab. 4.2).

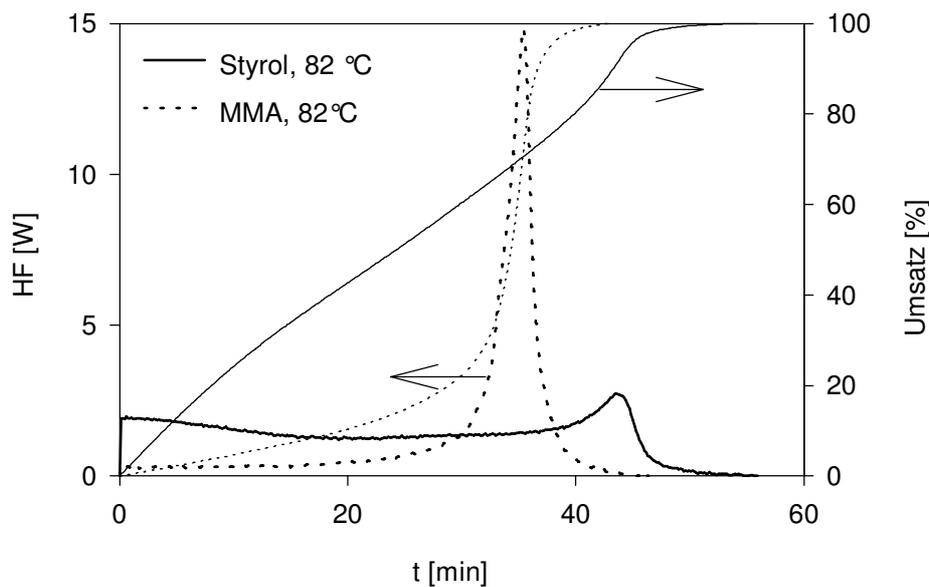
**Tab. 4.2:** Einfluß der Ankergruppe bei nichtionischen Blockcopolymeren, Teilchendurchmesser  $d$  aus CHDF bzw. DLS ( $82^\circ\text{C}$ ,  $S = 28 - 29\%$ , 5 g Monomer).

Latex	Stabilisator	Monomer	$d$ (DLS) [nm]/ $\sigma$	$d$ (CHDF) [nm]/ $\sigma$	KO [%]
LA 12	SE1030	STY	130 / 0.49	99 / 0.74	5.3
LA 13	SE1030	MMA	75.4 / 0.31	68 / 0.43	7.4
LA 14	ME1030	STY	158 / 0.37	116 / 0.54	7.9
LA 15	ME1030	MMA	78.3 / 0.52	57 / 0.37	21

Der PMMA-Latex ist in beiden Fällen kleiner als der PS-Latex. Das Blockcopolymer SE1030 stabilisiert PS- und PMMA-Teilchen besser. Es bildet sich weniger Koagulat. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verankerung nicht mit der Verträglichkeit des Ankerblocks des Stabilisators und dem Polymer des Teilchens zusammenhängt, sondern auf der größeren Hydrophobizität des PS-Ankerblocks beruht. Das Blockcopolymer ME1010 stabilisiert schlecht. Ein PS-Latex mit  $S = 24\%$  enthält 60% Koagulat und Teilchen mit einem Durchmesser von 261 nm.

### Reaktionsverlauf

Ein typischer Reaktionsverlauf aus dem Kalorimeterexperiment mit SE1030 ( $S = 30\%$ ) ist in Abb. 4.4 für Styrol und Methylmethacrylat dargestellt. Die Styrolpolymerisation beginnt sofort nach der Initiierung. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt konstant und endet mit einem Gelpeak. MMA reagiert zuerst sehr langsam und polymerisiert dann sehr schnell innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums. Die MMA-Polymerisation ist etwas schneller als die Styrol-Polymerisation.



**Abb. 4.4:** Kalorimetrischer Reaktionsverlauf mit Blockcopolymer SE1030 und Styrol bzw. Methylmethacrylat bei 82 °C,  $S = 29\%$ .

Als mögliche Interpretation für den schnellen Start bei der Styrolpolymerisation kann die Hydrophobizität der nukleierenden Oligoradikale verantwortlich gemacht werden [190]. PEGA 200 löst sich zwar bei hohen Temperaturen im hydrophoben Styrol, für die Nukleierung sind aber die Oligoradikale in der wässrigen Phase entscheidend [22]. Styrololigoradikale sind wesentlich hydrophober als MMA-Oligoradikale, weshalb sie früher und schneller nukleieren. Eine zweite mögliche Interpretation ist die Wirkung des PEGA 200 als Cotensid. Diese Wirkung wurde hier nicht weiterverfolgt, weil sie für die Bestimmung der Effektivität der eingesetzten Stabilisatoren nicht entscheidend war (vgl. Tab. 3.4).

### Maximaler Feststoffgehalt der Latizes

Bei genügend hohem Stabilisatorgehalt ( $S = 25\%$ ) sind Gesamtfeststoffgehalte bis ca. 40 % möglich.

### Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungen der ungereinigten PS- und PMMA-Latizes liegen zwischen 51 und 54 mN/m (WILHELMY-Platte). Das entspricht dem Wert der eingesetzten reinen Blockcopolymerlösung SE1030. Freies Blockcopolymer kann durch Ultrafiltration entfernt werden. Die Oberflächenspannung steigt auf 61 mN/m an.

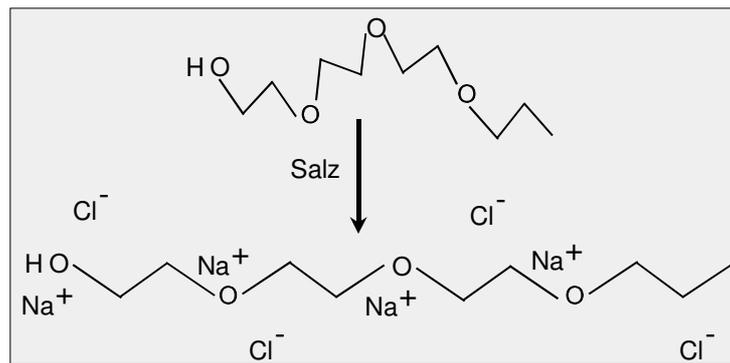
### Oberflächenladung

Die Oberflächenladungen der Latizes wurden direkt nach der Synthese ohne weitere Reinigung mit dem *Particle Charge Detector* bestimmt. Sowohl bei PS-Latizes als auch bei PMMA-Latizes können wenig negative Ladungen gefunden werden. Die Ladungen können einerseits durch Oxidation der Kohlenstoffkette durch die Radikale oder durch Einfangen von CO<sub>2</sub> aus der Luft auf die Teilchen gelangen. Die Oberflächenladungsdichten sind aber, wie erwartet, sehr niedrig und liegen bei PS-Latizes (LA 12) zwischen  $-0.06$  bis  $-0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und bei PMMA-Latizes (LA 13) mit  $-0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  etwas höher.

### Stabilität der Latizes

PS- und PMMA-Latizes mit einem Stabilisatorgehalt von  $> 25\%$  sind bis zu zwei Jahre stabil. PS-Latizes schimmeln bei Raumtemperatur ohne Zusatz von Konservierungsmitteln. LA 12 und LA 13 zeigen keine Veränderung der Teilchengröße (DLS) bis 1 M NaCl.

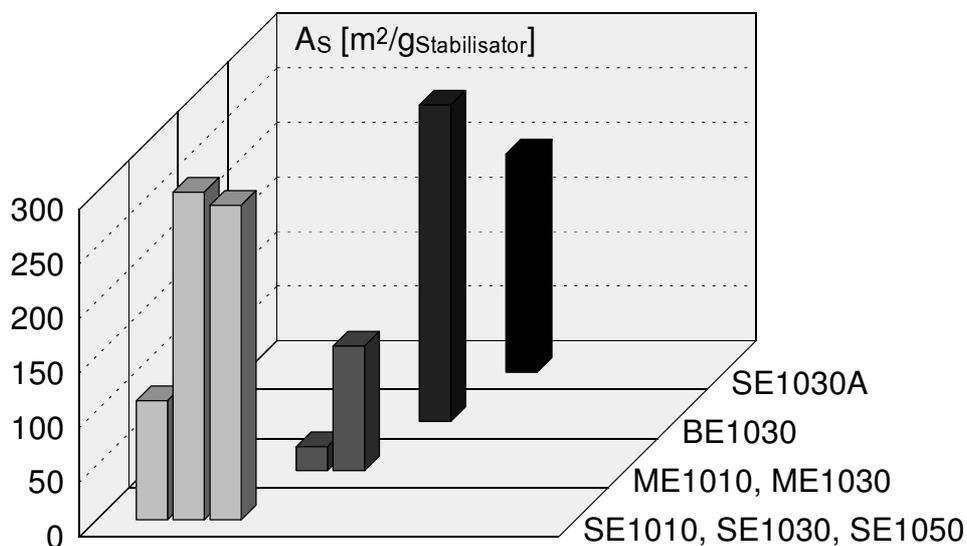
Die Teilchengröße vergrößern sich in 3 M NaCl in beiden Fällen um 26 %, ohne daß sich die Teilchengrößenverteilung verändert. Auch nach mehreren Wochen flockt der Latex in 3 M NaCl nicht aus. Eine mögliche Vorstellung für diesen Effekt gibt Abb. 4.5. Die Kationen wechselwirken mit den Sauerstoffatomen und erzeugen dadurch quasi einen kationischen Polyelektrolyten, welcher in einer gestreckteren Konformation vorliegt als die Polyethylenglykolkette in salzfreier Lösung. Die Ladungen entlang der Polymerkette stoßen sich ab. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die adsorbierte Menge PEO auf der Teilchenoberfläche nach der Salzzugabe konstant geblieben ist. Eine ähnliche Vergrößerung der Schichtdicke von PEO-PPO-PEO Blockcopolymeren finden WASHINGTON et al. [107] bei Emulsionen in NaCl-Lösungen. Es gibt aber auch gegenteilige Beobachtungen (Referenzen in [107]). Ist während der Polymerisation Salz in Konzentrationen von 0.1 M NaCl vorhanden, hat das keinen negativen Einfluß auf Teilchengröße und Koagulatgehalt.



**Abb. 4.5:** Mögliche Erklärung für eine stark gestreckte Konformation der PEG-Ketten bei Latizes, stabilisiert mit PS-PEO Blockcopolymeren in konzentrierter Salzlösung.

### Zusammenfassung

Abb. 4.6 zeigt die Effektivitäten aller nichtionischen Blockcopolymeren, die durch die entstandene Grenzfläche  $A_S$  ausgedrückt ist. SE1030, SE1050, BE1030 stabilisieren PS-Latizes während der Emulsionspolymerisation ähnlich gut.



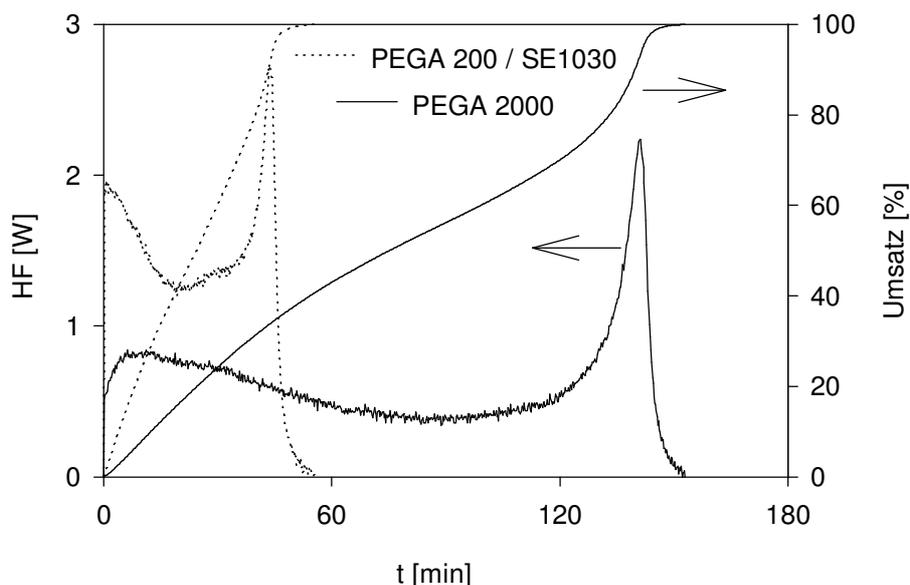
**Abb. 4.6:** Effektivität nichtionischer Blockcopolymeren als Stabilisator während der Emulsionspolymerisation.

In der Emulsionspolymerisation sind in allen Fällen große Stabilisatormengen nötig ( $S > 25\%$ ). Dies hat in einigen Fällen den Nachteil, daß freie Blockcopolymeraggregate (*frozen micelles*) im Latex sein können, die *tot* in der Dispersion vorliegen und nicht zur Stabilität beitragen. Man erhält Teilchen im Bereich zwischen 70 und 120 nm, mit

einer Teilchengrößenverteilung zwischen  $\sigma = 0.2 - 0.5$  (DLS),  $\sigma = 0.2 - 0.3$  (TEM) und wenig Koagulat. Die Teilchen sind ohne Reinigungsaufwand praktisch ungeladen und besitzen auf ihrer Oberfläche ausschließlich Polyethylenoxid. Deshalb ergeben sich attraktive Anwendungsmöglichkeiten (vgl. Ausblick 6.2). Die Latizes sind sehr salz- und zeitstabil.

#### 4.1.2 Makroinitiator PEGA 2000

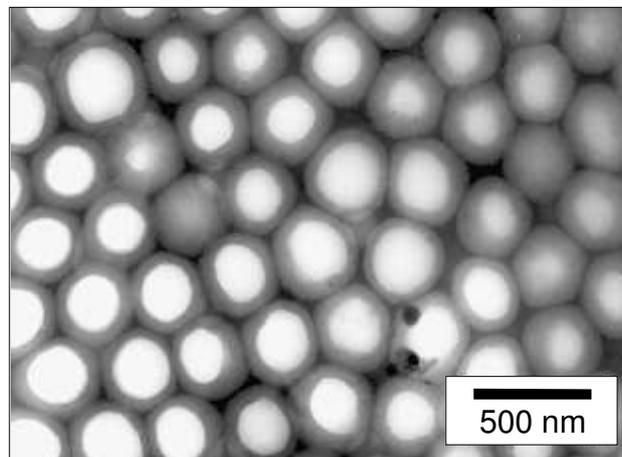
Eine weitere Möglichkeit, exklusiv sterisch stabilisierte Teilchen zu erhalten, ist der Einsatz von nichtionischen Inisurfs (Makroinitiatoren). Gleichzeitig erhält man im unvernetzten Fall Blockcopolymer in Form von Latexteilchen. Eingesetzt wurde der Polyethylenglykol-Azoinitiator PEGA 2000, welcher den gleichen Aufbau wie PEGA 200 hat (Abb. 3.1), aber mit PEG-Ketten mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol ausgestattet ist. Der nach WALZ, BÖMER und HEITZ [177] hergestellte Initiator enthält 25 % Produkt und 75 % Ausgangsprodukt PEG 2000 (vgl. GPC im experimentellen Teil). Eine nachträgliche Trennung z. B. mit der HPLC wäre sehr zeitaufwendig. Deshalb wurde das Vorhandensein des Ausgangsproduktes in Kauf genommen.



**Abb. 4.7:** Reaktionsverlauf aus dem Kalorimeter: Emulsionspolymerisation mit Makroinitiator PEGA 2000, Vergleich mit PEGA 200/SE1030, HF = Wärmefluß.

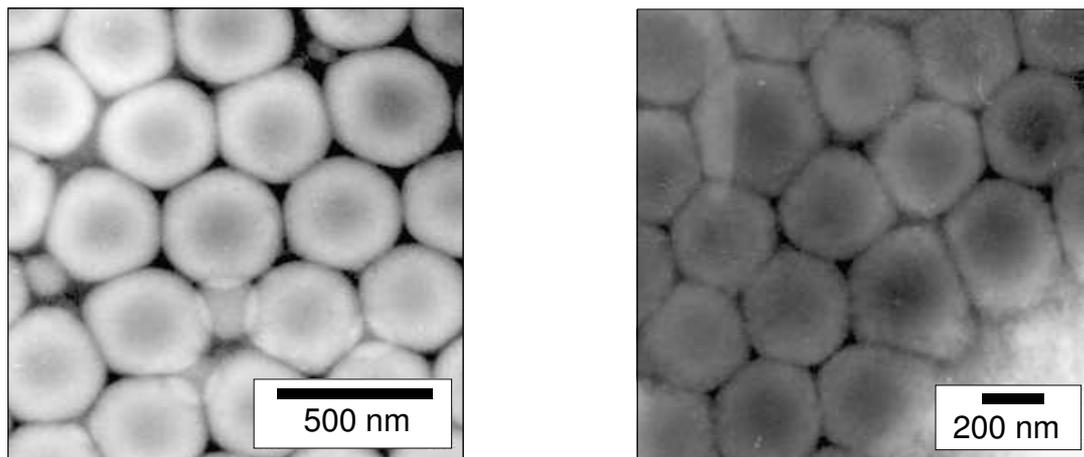
Die Polymerisation wurde nach dem Referenzansatz, aber mit der Hälfte Monomer (5.0 g Styrol), 6.1 g Initiator PEGA 2000 und ohne zusätzlichen Stabilisator hergestellt. Der Teilchendurchmesser des Latex aus der Lichtstreuung beträgt 355.6 nm ( $\sigma = 0.20$ ) und der Koagulatgehalt 13 %. Die Oberflächenladungsdichte ist sehr niedrig ( $< 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

In Abb. 4.7 ist ein typischer Reaktionsverlauf aus dem Kalorimeterexperiment dargestellt. Die Polymerisation beginnt langsam, endet nach 3 h mit einem scharfen Gelpeak und dauert damit mehr als doppelt so lang wie mit SE1030/PEGA 200 initiierte und stabilisierte Systeme. Die Makroradikale des PEGA 2000 können sich nicht so schnell bewegen wie kleine Radikale niedermolekularer Initiatoren. Dies führt zum langsameren Radikaleintritt in die Teilchen und damit zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem handelt es sich um wesentlich größere Teilchen (356 nm) als bei SE1030/PEGA 200 (130 nm) initiierten Systemen. Das heißt, die Teilchenzahl ist geringer, was auch zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, wenn man annimmt, daß sich die mittlere Radikalzahl im Teilchen nicht erheblich ändert. Die Oberflächenspannung nimmt von 35 mN/m mit zunehmendem Umsatz zu und nähert sich am Ende der Polymerisation dem Wert von 55 mN/m an.



**Abb. 4.8:** TEM: sehr selten vorkommende hohlkugelartige Morphologie der mit PEGA 2000 hergestellten PS-Teilchen.

Die mit PEGA 2000 hergestellten Teilchen zeigen verschiedenartige Morphologien in derselben Probe. Eine sehr selten vorkommende Morphologie ist in Abb. 4.8 dargestellt. Es handelt sich um eine Art Hohlkugel-Struktur. Im Inneren muß sich etwas mit einer sehr geringen Elektronendichteverteilung oder nichts befinden. Es könnte sich dabei um das Polyethylenglykol oder durch den Elektronenstrahl verdampftes PEG handeln, welches durch Phasenseparation in das Innere des Teilchens gelangt ist. Zu beachten ist, daß es sich nicht mehr um Dispersionen handelt, sondern um auf dem Grid getrocknete Blockcopolymere in Form von Latexteilchen. Ähnliche Partikelmorphologien findet GOODALL [191] bei emulgatorfreien Styrolpolymerisationen. Die Teilchen werden als *anomalous particles* bezeichnet. ROSENGARTEN [192] findet bei PMMA-Teilchen, die mit Cer(IV) und PEG 10 000 redoxinitiiert sind, hohlraumartige Morphologien. TAUER [193] beobachtet



**Abb. 4.9:** TEM (PS-Latex mit PEGA 2000): links: Weiche Hülle, harter Kern, rechts: Deformierbarkeit der weichen PEG-Hülle.

Kavitationen bei Polystyrolteilchen, die mit PEGA 10 000 hergestellt sind. Es scheint eine Eigenheit von PEG zu sein, sich durch Phasenseparation von anderen Polymeren zu trennen und so hohlkugelartige Teilchen zu bilden. Das hängt auch mit dem ungewöhnlichen Lösungsverhalten von PEG zusammen [80, 81].

Abb. 4.9 zeigt die normalerweise beobachtete Morphologie. Der innere Kern scheint dunkler. Hier ist vor allem das Polystyrol konzentriert. Außen befindet sich vor allem Polyethylenglykol, welches sehr weich ist und sich deshalb leicht deformieren läßt (Abb. 4.9 rechts). Zu bemerken ist, daß es sich hier um ähnliche Mengen PEG und Polystyrol handelt.

Der aus der GPC ermittelte Polymerisationsgrad beträgt 206 unter der Annahme, daß der Abbruch durch Rekombination erfolgte. Die so erhaltenen Polymere besäßen zwei PEG 2 000 Endgruppen. Theoretisch würde man einen Polymerisationsgrad von 138 erwarten. Das bedeutet: 67 Mol-% des tatsächlich vorhandenen Initiators (25 % der eingesetzten Initiatormenge) war als Starter für die Polymerisation effektiv.

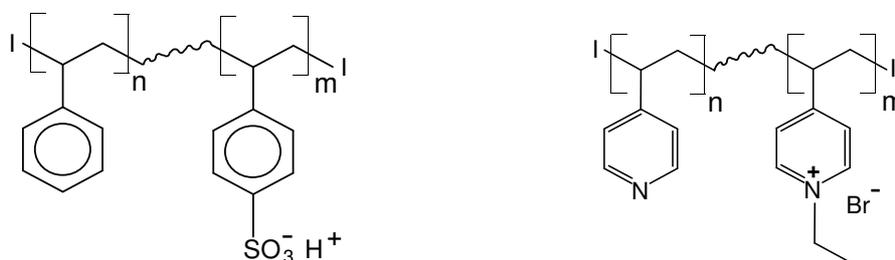
Der Inisurf PEGA 2 000 ermöglicht die Herstellung von Latexteilchen aus Blockcopolymeren mit einer relativ breiten Verteilung. Diese Blockcopolymere können durch Phasenseparation unterschiedliche Morphologien auf ein und demselben Grid bilden. Die Effektivität des PEGA 2 000 könnte durch Abtrennung des Ausgangsproduktes PEG 2 000 wesentlich gesteigert werden. Bis heute ist keine Arbeit veröffentlicht, die 100 % PEGA 2 000 in der Emulsionspolymerisation eingesetzt hat. Letzte Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Ausschütteln in Fraktionen von PEGA 2 000 das Ausgangsprodukt PEG 2 000 auf 30 bis 40 % gesenkt werden kann (Kapitel 7.1). Ein Latex-System mit PEGA 2 000 besteht aus nur drei Komponenten (Wasser, Monomer, Initiator) und führt zu ungeladenen, salzfreien Teilchen.

**Tab. 4.3:** GPC-Analyse des durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymers mit PEGA 2000.

Produkt	$M_n$	$M_w/M_n$	GPC Anteil [%]	berechneter Anteil [%]
PEG 2000	2 700	1.04	26	40
PEGA 2000 oder Rekomb.-Produkt	6 200	1.03	4	–
Polymer	47 000	3.30	70	60

## 4.2 Statistische Polyelektrolyt-Copolymere

Die Kombination der drei Eigenschaften: ionische Gruppe, hydrophobe Gruppe und Polymer sollten effektive elektrosterische Stabilisatoren ergeben. In diesem Abschnitt wird geklärt, ob eine statistische Verteilung der ionischen bzw. hydrophoben Bereiche ausreicht, um kleine Teilchen und kein Koagulat zu erhalten. Polystyrolsulfonsäure ist ein leicht zugängliches Polymer, bei dem sich der Sulfonierungsgrad gut variieren läßt. Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromide) werden als kationische Polyelektrolyt-Copolymere eingesetzt (Abb. 4.10). Dazu werden Vergleiche mit voll sulfonierten bzw. quaternisierten Polymeren herangezogen.

**Abb. 4.10:** Statistische Polyelektrolyt-Copolymere: teilsulfonierte Polystyrole und teilquaternisierte Poly(4-vinylpyridine), I = Initiatorfragment.

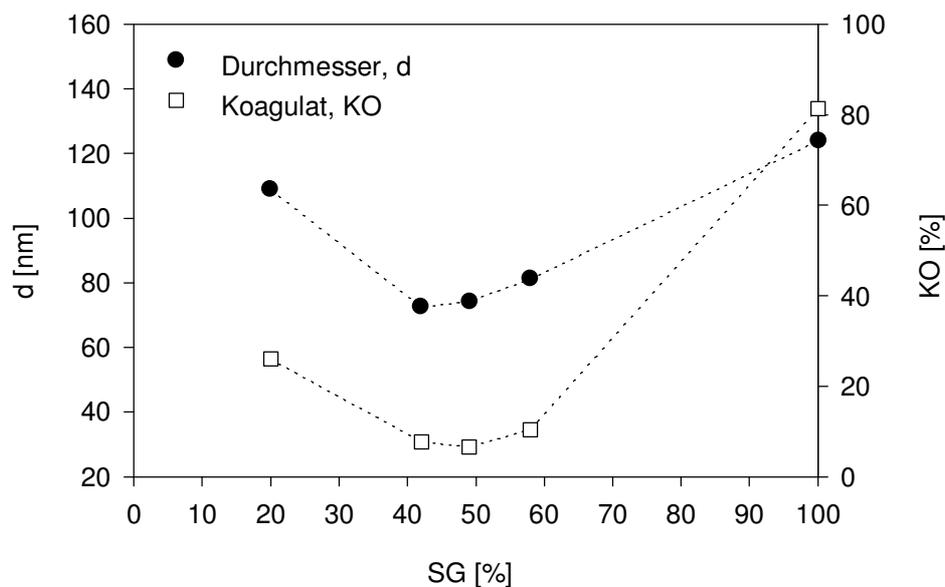
### 4.2.1 Polystyrolsulfonsäure

Verschiedene radikalisch und anionisch hergestellte Polystyrole wurden im Rahmen dieser Arbeit nach verschiedenen Methoden verschieden hoch sulfoniert. Die Sulfonierungsmethoden nach THALER [194] bzw. VINK [195] sind so mild, daß kein Abbau der Polymerkette zu erwarten ist. Dies wurde von BRIEL [196] durch GPC-Untersuchungen in Wasser mit 100 % sulfonierten Polystyrolsulfonaten bestätigt. 50 % sulfonierte Polystyrole zeigen

zwischen 5 und 25 g/l keine Oberflächenaktivität. Die Oberflächenspannung liegt unabhängig von der Konzentration zwischen 63 und 66 mN/m (Ringmethode).

**Tab. 4.4:** Polystyrolsulfonsäuren mit verschiedenen Sulfonierungsgraden nach THALER bzw. VINK sulfoniert, N ist Zahl der Monomereinheiten, SG der Sulfonierungsgrad.

Stabilisator	N	$M_w/M_n$ PS	Sulf.-Methode	SG [%]	MG [g/mol]
PSS 1	374	1.74 rad.	THALER	20	44 900
PSS 2	374	1.74 rad.	THALER	42	51 500
PSS 3	374	1.74 rad.	THALER	49	53 600
PSS 4	962	1.02 anion.	THALER	57	144 700
PSS 5	374	1.74 rad.	THALER	98	68 200
PSS 6	404	1.02 anion.	VINK	100	74 300



**Abb. 4.11:** Einfluß des Sulfonierungsgrades in PSS bei Verwendung als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation, SG = Sulfonierungsgrad, d = Durchmesser (DLS), S = 1 %.

Die Polystyrolsulfonsäuren (Tab. 4.4) sind als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation nach dem Referenzansatz (S = 1 %) eingesetzt worden. Durchmesser und Koagulatverhalten sind in Abb. 4.11 wiedergegeben. Die kleinsten Durchmesser und der geringste Koagulatanteil werden beim Einsatz von Stabilisatoren mit einem Sulfonierungsgrad von ca. 50 % erreicht. Mit der geringen Menge Stabilisator PSS 3 von S = 1 % lassen sich Teilchen mit  $d = 74$  nm und wenig Koagulat herstellen. Dieser Latex zeigt eine hohe Nullscherviskosität von ca. 0.2 Pa·s wegen der geringen Abschirmeffekte und

Scherverdünnung. Der Stabilisator PSS 1 löst sich nicht in Wasser. PSS 2 löst sich nur teilweise in Wasser auf. Unterschreitet der Sulfonierungsgrad die Wasserlöslichkeitsgrenze, nimmt die Effektivität der Stabilisierung rapide ab. Vollständig sulfonierte Polystyrole (PSS 5, PSS 6) stabilisieren unabhängig von der Sulfonierungsmethode (THALER oder VINK) kaum in der Emulsionspolymerisation. Die Verteilungsbreite der Polystyrolsulfonsäure scheint auf die Stabilisierungseigenschaften einen geringen Einfluß zu haben (PSS 3, PSS 4). Titrationsexperimente zeigen, daß zwischen 80 – 100 % der eingesetzten Ladungen im Latex wiedergefunden werden, d. h. daß sich die Copolymere an der Grenzfläche der Teilchen oder in Lösung befinden und nicht in die Teilchen eingebaut werden.

Der Einfluß von Salz ist in der Emulsionspolymerisation bei den in ionenarmer Umgebung gut stabilisierenden teilsulfonylierten Polystyrolen erheblich. Die Ionenstärke erfolgte einerseits durch Zugabe von NaCl mit PEGA 200 oder durch Ersetzen des PEGA 200 durch KPS (Tab. 4.5). Die Teilchengröße nimmt in beiden Fällen zu. Der Koagulatgehalt ist im Fall von KPS niedrig (LA 17). KPS wirkt praktisch allein als Stabilisator, was das Experiment mit KPS ohne Stabilisator bestätigt (LA 2). Die mit teilsulfonylierten Polystyrolsulfonsäuren hergestellten Teilchen sind auch nach der Polymerisation empfindlich gegen Salzzusätze. Ein Latex, stabilisiert mit PSS 3, flockt in 0.04 M NaCl vollständig aus.

**Tab. 4.5:** Einfluß von Fremdsalz bei Stabilisierung mit statistischen PSS.

Latex	Stabilisator	Initiator	Salz	d (DLS) [nm]/ $\sigma$	KO [%]
LA 16	PSS 4	PEGA 200	–	81.2 / 0.23	10
LA 17	PSS 4	KPS (37 mM)	–	735 / 0.83	5.3
LA 18	PSS 4	PEGA 200	NaCl (100 mM)	423 / 0.58	47

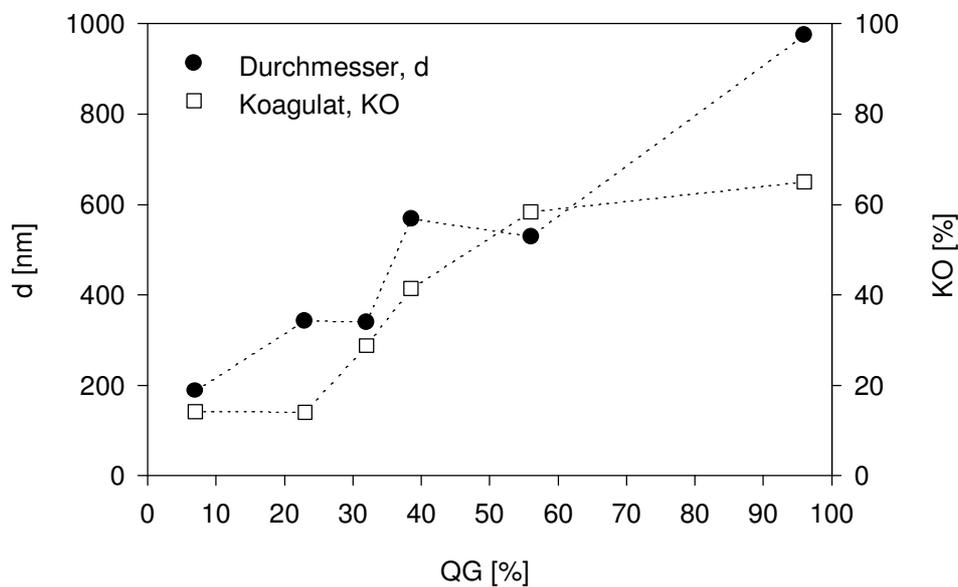
#### 4.2.2 Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromid)

Es stellt sich die Frage, ob die für Polystyrolsulfonsäure gefundenen Stabilisierungseigenschaften auch für kationische Polyelektrolyt-Copolymere gilt. Deshalb wurden verschieden ethylierte Poly(4-vinylpyridine) hergestellt (Tab. 4.6).

Die kationischen Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromide) stabilisieren weniger gut als die Polystyrolsulfonsäuren. Den Latex mit dem kleinsten Durchmesser (188 nm), der engsten Verteilung und dem geringsten Koagulatgehalt (14 %) erhält man mit EP4VP 1 mit einem Quaternisierungsgrad von 7 % und  $S = 1$  %. Dieses Polymer ist als einziges der untersuchten Polymere nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Die Löslichkeit ist deshalb durch Zugabe von 5 % Methanol (bzgl. Wasser), welches ansonsten

**Tab. 4.6:** Molekulare Daten der quaternisierten Poly(4-vinylpyridine) mit Ethylbromid, N = Zahl der Monomereinheiten, QG = Quaternisierungsgrad.

Stabilisator	N	$M_w/M_n$ P4VP	QG [%]	MG [g/mol]
EP4VP 1	1 393	1.54 rad.	7	156 900
EP4VP 2	1 393	1.54 rad.	23	181 000
EP4VP 3	1 393	1.54 rad.	32	195 000
EP4VP 4	1 393	1.54 rad.	39	205 000
EP4VP 5	1 393	1.54 rad.	56	231 000
EP4VP 6	1 393	1.54 rad.	96	292 000



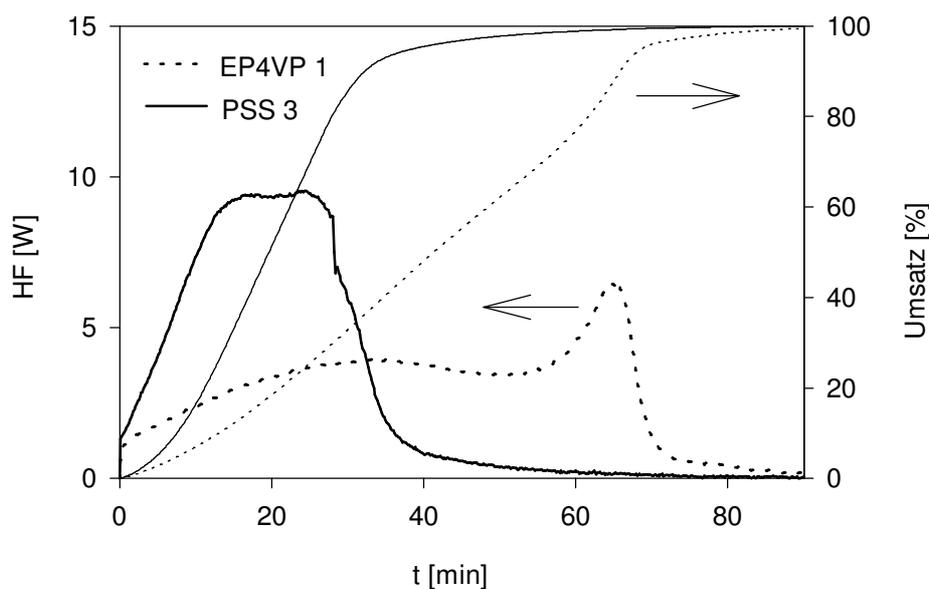
**Abb. 4.12:** Einfluß des Quaternisierungsgrades von Poly(4-vinylpyridinen) bei Verwendung als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation, QG = Quaternisierungsgrad, d = Durchmesser (DLS), S = 1 %.

keinen Einfluß hat, erhöht worden. Je höher der Quaternisierungsgrad QG, desto größer sind die Teilchen und desto mehr Koagulat erhält man. Auch bei den kationischen Stabilisatoren wurde die effektivste Stabilisierung bei der Wasserlöslichkeitsgrenze gefunden. Die Wasserlöslichkeitsgrenze wird bereits bei einem niedrigen Quaternisierungsgrad im Vergleich zum Sulfonierungsgrad bei den PSS-Copolymeren erreicht, weil P4VP hydrophiler ist als Polystyrol. Titrationsexperimente zeigen auch hier, daß annähernd 100 % der eingesetzten Ladungen im Latex wiedergefunden werden, d. h. daß auch die kationischen Copolymere entweder an der Grenzfläche der Teilchen oder in Lösung sind.

Der Salzeinfluß bei den kationischen teilquaternisierten Poly(4-vinylpyridinen) (EP4VP 3) ist wie bei den anionischen teilsulfonierten PSS in der Emulsionspolymerisation ähnlich groß (Tab. 4.7). Schon geringe Mengen an NaCl (0.01 M) z. B. bei LA 22 wirken sich nachteilig auf Teilchengröße und Koagulatverhalten aus (Tab. 4.7). Ein Latex, der mit EP4VP 1 hergestellt wurde, fällt in 0.08 M NaCl vollständig aus.

**Tab. 4.7:** Salzeinfluß bei Stabilisierung mit Poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromiden) in der Emulsionspolymerisation.

Latex	Stabilisator	Initiator	Salz	d (DLS) [nm]/ $\sigma$	KO [%]
LA 19	EP4VP 3	PEGA 200	–	254.3 / 0.42	31
LA 20	EP4VP 3	V50 (0.027 M)	–	816 / 0.18	78
LA 21	EP4VP 3	PEGA 200	NaCl (0.11 M)	844 / 0.32	73
LA 22	EP4VP 3	PEGA 200	NaCl (0.0091 M)	316 / 0.51	44



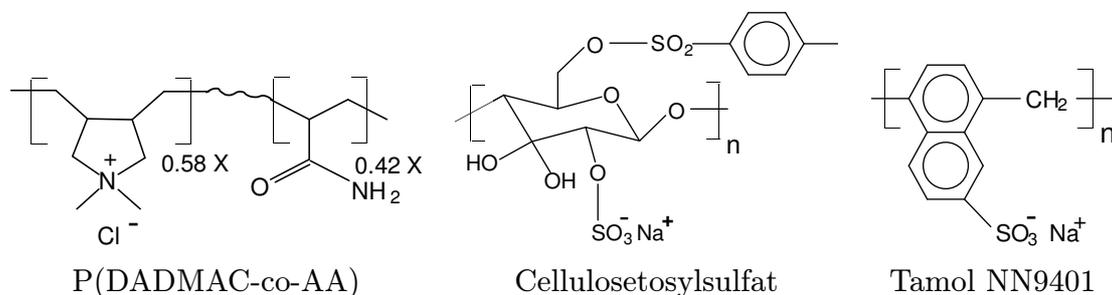
**Abb. 4.13:** Kalorimetrischer Reaktionsverlauf mit Stabilisator PSS 3 und EP4VP 1 bei 82 °C und S = 1 %.

In Abb. 4.13 sind zwei typische Reaktionsverläufe der am besten stabilisierenden teilsulfonierten Polystyrolsulfonsäure (PSS 3) und des am besten stabilisierenden teilquaternisierten Poly(4-vinylpyridin) (EP4VP 1) mit 5 % Methanol bzgl. Wasser dargestellt. Die Reaktion mit EP4VP ist langsamer als die mit PSS und zeigt am Ende einen Gelpeak. Die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit kann auf die größeren Teilchen (kleinere Teilchenzahl) und damit auf die schlechteren Stabilisierungseigenschaften der kationischen

Polyelektrolyte zurückgeführt werden, mit der Annahme, daß sich die Vergrößerung der mittleren Radikalzahl weniger stark auswirkt (Gl. 2.10).

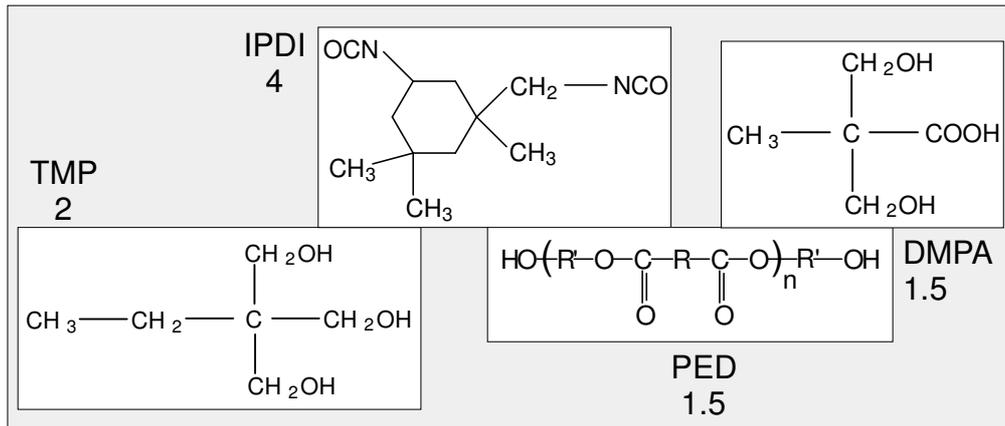
### 4.2.3 Weitere ionische Copolymere

Vier weitere Copolymere, teilweise aus anderen Arbeitsgruppen oder Industrieprodukte, wurden im Rahmen dieser Arbeit bzgl. ihrer stabilisierenden Eigenschaften in der Emulsionspolymerisation ( $S = 1\%$ ) untersucht. BRAND [197, 198] stellte ein statistisches Copolymer Poly(diallyldimethylammoniumchlorid-co-acrylamid) (P(DADMAC-co-AA)) (58:42 Mol-%,  $M_n = 370\,000$ ) her, welches ursprünglich für Polyelektrolyt-Komplexbildungsexperimente bestimmt war. HEINZE [199] stellte das Cellulose-tosylsulfat (Cell-Tos-Sulf.) (Polymerisationsgrad  $\sim 300$ , Tosylierungsgrad:  $DS_{\text{Tos}} = 0.74$ , Sulfonierungsgrad:  $DS_{\text{Sulf.}} = 1.24$ ) zur Verfügung (Abb. 4.14). Tamol NN9401 ist ein in Wasser nicht grenzflächenaktiver industrieller Stabilisator (MG  $\sim 6\,500$  g/mol) der BASF (Abb. 4.14). D516/109 ist ein Polyurethan Copolymer mit MG = 3 600 g/mol der BASF Lacke und Farben (Abb. 4.15). Alle Copolymere haben gemeinsam, daß sie hydrophobe und hydrophile Bereiche in ihrer Kette besitzen und deshalb prinzipiell als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation geeignet sein können. Alle Copolymere bis auf D516/109 waren klar in Wasser löslich. D516/109 war in Wasser trüb.



**Abb. 4.14:** Poly(diallyldimethylammoniumchlorid-co-acrylamid) (58:42 Mol-%,  $M_n = 370\,000$ ), Cellulose-tosylsulfat (Polymerisationsgrad  $\sim 300$ ,  $DS_{\text{Tos}} = 0.74$ ,  $DS_{\text{Sulf.}} = 1.24$ ), Tamol NN9401, BASF (MG  $\sim 6\,500$  g/mol.)

Weder P(DADMAC-co-AA) in Latex LA 23 noch Cell-Tos-Sulf in Latex LA 24 stabilisierten in der Emulsionspolymerisation gut. Es entstand viel Koagulat. Tamol NN9401 mit Sulfonsäuregruppen (LA 25) stabilisierte etwas besser als das Polyurethan Copolymer D516/109 (Tab. 4.8).



**Abb. 4.15:** Polyurethan-Copolymer D516/109 (MG = 3600 g/mol), BASF Lacke und Farben, Kondensat aus hydrophobem Polyesterdiol (PED), Isophorondiisocyanat (IPDI), hydroxyhaltigem Trimethylolpropan (TMP) und ionischer Dimethylolpropionsäure (DMPA). Die Zahlen entsprechen der molaren Zusammensetzung.

**Tab. 4.8:** Ionische Copolymere als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation, S = 1 %.

Latex	Stabilisator	d (DLS) [nm] / $\sigma$	KO [%]
LA 23	P(DADMAC-AA)	2 500 / 0.59	87
LA 24	Cell-Tos-Sulf.	255.5 / 0.35	86
LA 25	Tamol NN9401	100.5 / 0.21	7.1
LA 26	D516/109	117.6 / 0.22	12

### 4.3 Polyelektrolyt-Blockcopolymere

Polyelektrolyt-Blockcopolymere sind eine neue Gruppe von Polymeren. Zwei Typen, Polystyrol-b-polymethacrylsäure (PS-PMAA) und Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure) (PEE-PSS), wurden in der Emulsionspolymerisation eingesetzt (Abb. 4.16).

Polystyrol-b-polymethacrylsäure wurde durch anionische Polymerisation von Styrol und t-Butylmethacrylat synthetisiert, und anschließend wurde das Poly(t-butylmethacrylat) durch polymeranaloge Umsetzung verseift. Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure) wurde in drei Stufen hergestellt [145]: 1. anionische Polymerisation von Styrol und Butadien, 2. polymeranaloge Hydrierung des Polybutadienblocks, 3. polymeranaloge Sulfonierung des Polystyrolblocks.



**Abb. 4.16:** Links: Polystyrol-b-polymethacrylsäure, rechts: Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure).

### 4.3.1 Polystyrol-b-polymethacrylsäure

Drei Polyelektrolyt-Blockcopolymere PS-PMAA mit verschiedenen Blocklängen wurden hergestellt (Tab. 4.9). Die Molekulargewichte vor der Verseifung sind durch GPC bestimmt. Die Verseifung ist annähernd 100 % ( $^1\text{H-NMR}$ ).

**Tab. 4.9:** Molekulare Parameter der Polystyrol-b-polymethacrylsäuren, pTSS = p-Toluolsulfonsäure.

Stabilisator	n (PS)	m (PMAA)	$M_w/M_n$	Verseif.-Methode	MG [g/mol]
PSPMAA 1	114	94	1.02	Toluol/pTSS	19 900
PSPMAA 2	13	30	1.1	Dioxan/HCl	3 900
PSPMAA 3	13	68	1.1	Dioxan/HCl	7 200

Kein PS-PMAA ist in Wasser löslich. In alkalischer Lösung (0.5 m NaCl) allerdings löst sich PSPMAA 3 klar, PSPMAA 1 und PSPMAA 2 lösen sich mizellar. In Methanol ist das Lösungsverhalten ähnlich wie in alkalischer wässriger Lösung. In Dioxan und THF lösen sich alle PS-PMAA gut. In Styrol bilden PSPMAA 2 und PSPMAA 3 gelb-bläulich schillernde Lösungen.

**Tab. 4.10:** Polystyrol-b-polymethacrylsäuren als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation im verdünnten Ansatz.

Latex	Stabilisator	d (DLS) [nm] / $\sigma$	KO [%]
LA 27	PSPMAA 1	78.2 / 0.45	78
LA 28	PSPMAA 2	253.3 / 0.64	80
LA 29	PSPMAA 3	98.5 / 0.44	39

Emulsionspolymerisationen mit dem Referenzansatz lassen sich in alkalischer Lösung (Natronlauge) nicht durchführen. Es entsteht entweder nur Koagulat, oder es findet keine Polymerisation statt. Deshalb wurden Polymerisationen in verdünnter Lösung durchgeführt: 40 g Wasser, 1 g Styrol, 0.07 g PEGA 200, 0.10 g Blockcopolymer, 0.06 g NaOH. In Tab. 4.10 sind die Ergebnisse der Emulsionspolymerisation dargestellt. Nur das Blockcopolymer PSPMAA 3 mit dem längsten Polymethacrylsäureblock wirkt stabilisierend. Bei PSPMAA 1 und 2 findet praktisch keine Polymerisation statt. Die kleine Teilchengröße im Fall von LA 27 rührt von Assoziaten der Blockcopolymeren her, welche auch vor der Polymerisation meßbar sind. Im Elektronenmikroskop findet man bei dieser Probe Mizellen mit einem Durchmesser zwischen 40 und 50 nm, die zum Teil zu Zylindermizellen verschmelzen (Abb. 4.17). Diese Zylindermizellen erstrecken sich über Bereiche bis 1000 nm. Solche Morphologien finden ZHANG und EISENBERG [132] bei ähnlichen Polystyrol-b-polyacrylsäuren in Wasser. Es handelt sich dabei um *frozen micelles*, die offenbar so stabil sind, daß sie nicht als Stabilisator wirken können. Die Vermeidung solcher *frozen micelles* kann durch den Einsatz eines hydrophoben Blocks mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (z. B. Polyethylethylen) erreicht werden.

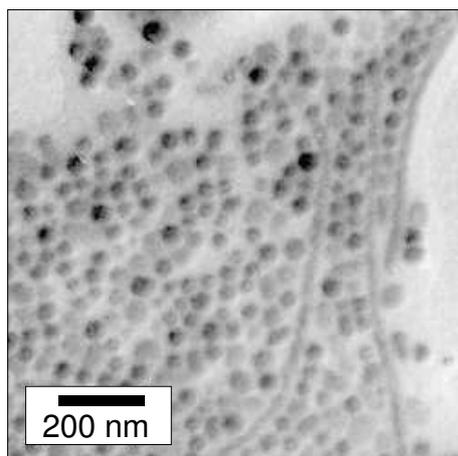


Abb. 4.17: TEM: Kugel- und Zylindermizellen von PSPMAA 1 aus LA 27.

### 4.3.2 Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure)

Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) (Abb. 4.16) zeigen ein sehr vielseitiges Verhalten als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation und ergeben elektrosterisch stabilisierte Teilchen mit neuen Eigenschaften. Sie werden separat in Kapitel 5 betrachtet. An dieser Stelle werden die Blockcopolymeren vorgestellt und in Bezug auf ihre Effektivität untersucht. Tab. 4.11 zeigt die molekularen Parameter der Blockcopolymeren. Der Name der Blockcopolymeren enthält drei Informationen: 1. Polymername aus [145] (1, 13, 15), 2. H steht für die Säureform des PEL-Blocks, 3. Sulfonierungsgrad des PEL-Blocks

in %. Die Blockcopolymere 1H52 und 1H100 unterscheiden sich nur im Sulfonierungsgrad und besitzen einen sehr langen hydrophilen Block (Konturlänge 113 nm). Die Blockcopolymere 13H85 und 15H90 sind wesentlich kürzer und besitzen Blocklängenverhältnisse hydrophil/hydrophob nahe 1. Die Konturlängen der hydrophilen Blöcke sind wesentlich kürzer (21 nm bzw. 36 nm).

1H52 stabilisiert besser als 1H100. Das 100%ig sulfonierte Blockcopolymer stabilisiert wiederum besser als das 100%ig sulfoniertes Polystyrol PSS 6 ohne PEE-Block (Abb. 4.11). Die Blockcopolymere 13H85 und 15H90 stabilisieren ähnlich gut, aber etwas schlechter als 1H52. Ähnlich wie bei den statistischen Polystyrolsulfonsäuren zeigen Titrationsexperimente, daß 80 bis 100 % der eingesetzten Ladungen im Latex wiedergefunden werden. Die Polyelektrolyt-Blockcopolymere werden praktisch nicht in die Teilchen inkorporiert und befinden sich entweder an der Teilchengrenzfläche oder in Lösung.

**Tab. 4.11:** Molekulare Eigenschaften der Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren), n und m = Monomereinheiten, SG = Sulfonierungsgrad,  $M_w/M_n$  Polydispersität vor Sulfonierung.

Stabilisator	n (PEE)	m (PSS)	$M_w/M_n$	Sulf.-Meth.	SG [%]	MG [g/mol]
1H52	42	448	1.02	VINK	52	67 600
1H100	42	448	1.02	VINK	100	84 800
13H85	114	83	1.04	THALER	85	20 600
15H90	144	136	1.04	THALER	90	32 000

**Tab. 4.12:** Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation, S = 1 %.

Latex	Stabilisator	d (DLS) [nm]/ $\sigma$	KO [%]
LA 29	1H52	75.4 / 0.37	7.1
LA 30	1H100	375.6 / 0.10	27
LA 31	13H85	92.4 / 0.22	9.2
LA 32	15H90	91.6 / 0.22	9.3

## 4.4 Diskussion der Stabilisatoreffektivität

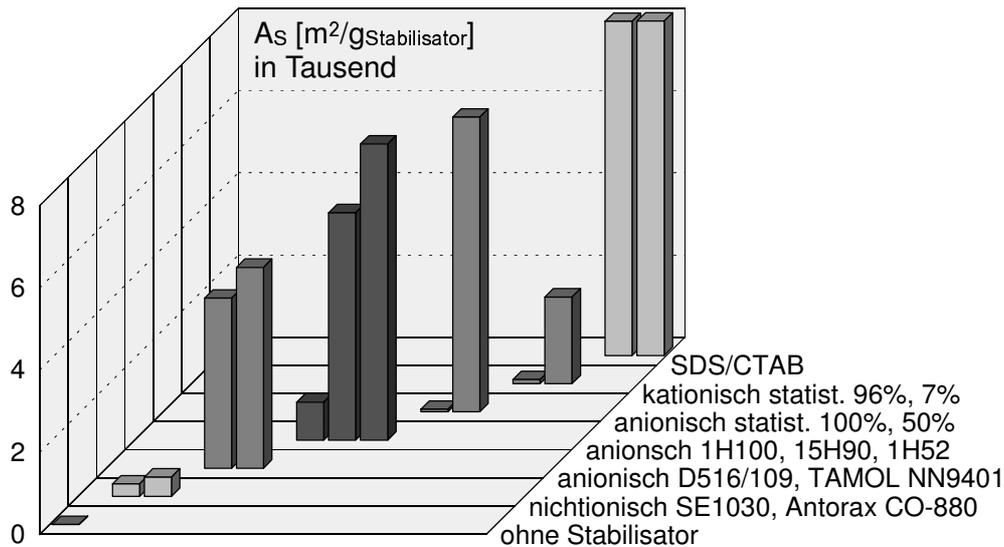
Der Vergleich der Stabilisatoreffektivitäten der verschiedenen polymeren Stabilisatoren während der Emulsionspolymerisation zeigt, daß ionische polymere Stabilisatoren wesentlich effektiver stabilisieren als nichtionische polymere Stabilisatoren. Zur Beurteilung der Effektivität werden die in 3.4 vorgestellten Parameter verwendet: die entstandene Grenzfläche  $A_S$  pro Gramm eingesetztem Stabilisator und der fiktive Durchmesser  $d_F$  der Kugel, deren Oberfläche der Fläche entspricht, die durch ein Stabilisatormolekül besetzt wird.

Die Auftragung von  $A_S$  vs. ausgewählte Stabilisatoren zeigt Abb. 4.18. Die niedermolekularen Tenside SDS und CTAB stabilisieren eine Fläche  $A_S$  von  $8\,000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die statistisch sulfonierten Copolymere PSS 3 (SG = 49 %) und 1H52 stabilisieren mit  $7\,200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine fast ebenso große Fläche. Die Blockcopolymere 15H90 und 13H83, die Industrieprodukte D516/109 und Tamol NN9401, stabilisieren mit  $4\,000$  bis  $5\,000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  relativ gut. Das kationische teilquaternisierte Copolymer EP4VP 1 (7 %) stabilisiert eine wesentlich größere Fläche als das 96 % quaternisierte EP4VP 6. Das Blockcopolymer 1H100 stabilisiert effektiver als das 100%ig sulfonierte PSS 6 und das 100%ig quaternisierte EP4VP 6. Der im Verhältnis zum Gesamtpolymer kurze hydrophobe Block im 1H100 (10 Mol-%) trägt entscheidend zur Anbindung an das Teilchen bei. Die nichtionischen Blockcopolymere stabilisieren zwar effektiver als 100%ig sulfoniert und quaternisierte Polyelektrolyte, aber im Vergleich mit den hier untersuchten polymeren ionischen Verbindungen sind sie keine sehr effektiven Stabilisatoren. Das industrielle, nichtionische Tensid Antorax CO-880 (p-Nonylphenol-polyethylenglykolether mit 20 Ethylenoxid Einheiten) ist das effektivste hier untersuchte nichtionische Tensid mit  $A_S = 500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Für die Berechnung von  $d_F$  muß außerdem die Annahme gemacht werden, daß sich alle Stabilisatormoleküle an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Wasser befinden. Dies gilt für statistisch sulfoniert und quaternisiert Copolymere und eingeschränkt für die Polyelektrolyt-Blockcopolymere und die nichtionischen Blockcopolymere. Inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Die Stabilisatormengen, die im Fall der nichtionischen Blockcopolymere nötig sind, um gewünschte Teilchengrößen (100 nm) und wenig Koagulat zu erhalten, sind groß (S = 25 %). Die Wahrscheinlichkeit, daß freies Blockcopolymer in Lösung ist, ist hoch. TEM-Bilder zeigen, daß sich Blockcopolymere als Assoziate (*frozen micelles*) in der Lösung und nicht nur an der Grenzfläche der Latexteilchen befinden. Der berechnete Wert für  $d_F$  ist zu klein. Im Vergleich mit den ionischen Polymeren beschreibt er trotzdem qualitativ die Effektivität.

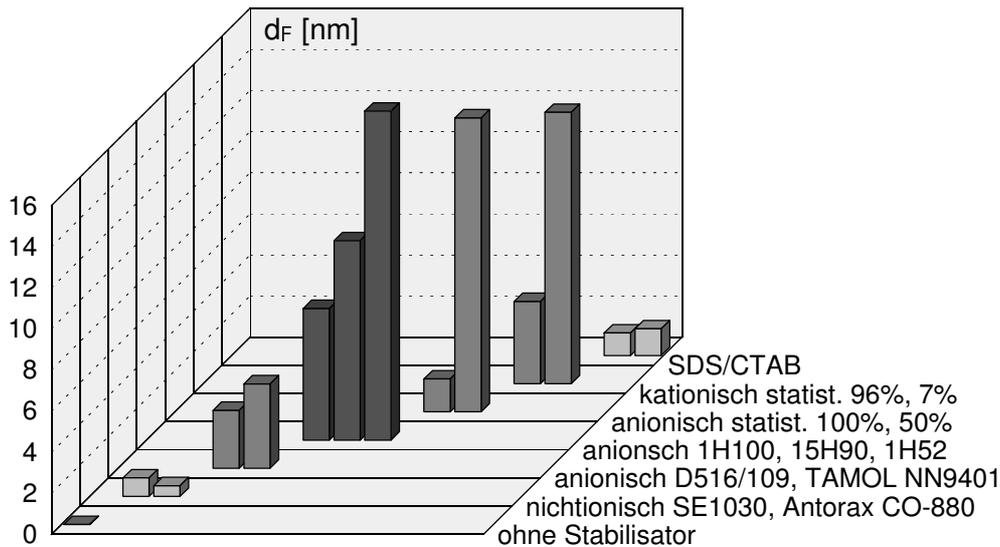
Im Fall der statistischen Copolymere PSS 3 und EP4VP 1, des statistischen Blockcopolymer 1H52 und der Blockcopolymere 13H85 und 15H90 ist die eingesetzte Stabilisator-



**Abb. 4.18:** Effektivität polymerer Stabilisatoren während der Emulsionspolymerisation: entstandene Grenzfläche pro Gramm eingesetztem Stabilisator  $A_S$ .

menge niedrig ( $S = 1\%$ ). Die Wahrscheinlichkeit, daß Copolymere frei in Lösung sind, ist gering. Die Teilchen sind klein (70 – 90 nm), und die maximale Zahl der Polymere, die auf einem Teilchen sind, ist niedrig (10 – 100). Alle Polymere werden benötigt, um das Teilchen zu stabilisieren. Wird die Menge an Stabilisator verringert, entsteht wesentlich mehr Koagulat. Das spricht dafür, daß es sich bei ca. 1% um die Minimalmenge handelt. 1H52 und PSS 3 aggregieren bei der eingesetzten Konzentration in Wasser nicht, so daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß sich die Polymere an der Grenzfläche des Teilchens befinden. Die gleiche Argumentation gilt für 1H100.

Da im weiteren Verlauf der Arbeit diese Annahme für Berechnungen verwendet wird, sind Anstrengungen unternommen worden, um die Menge an möglichem freiem Blockcopolymer zu quantifizieren. Das ist vor allem bei Konzentrationen größer als  $S = 1\%$  relevant. Nach Ultrazentrifugation enthielt das Serum praktisch alles Blockcopolymer (Gravimetrie und UV-Detektion). Das bedeutet, daß der Stabilisator von der Teilchenoberfläche desorbiert werden kann. Ultrafiltrationsuntersuchungen bestätigen, daß Desorption der Stabilisatoren stattfinden kann. Der Latex flockt aus, wenn die Porengröße der Membran größer als die Größe der Stabilisatoren, aber kleiner als die Latexteilchen ist. Eine Quantifizierung war mit beiden Methoden nicht möglich. Der hydrophobe PEE-Block adsorbiert aber eher auf der hydrophoben Grenzfläche des Teilchens, als monomolekular im Wasser vorzuliegen. 1H100 zeigt bei Konzentration  $S > 5\%$  keine Aggregation in Lösung (vgl. 5.1), so daß auch hier die Annahme gerechtfertigt ist, daß sich alle Polymere an der Grenzfläche des Teilchens befinden.



**Abb. 4.19:** Effektivität polymerer Stabilisatoren während der Emulsionspolymerisation: fiktiver Durchmesser  $d_F$  einer Kugel, deren Oberfläche der Fläche entspricht, die durch ein Stabilisatormolekül besetzt oder stabilisiert wird.

Abb. 4.19 zeigt die fiktiven Durchmesser  $d_F$  verschieden stabilisierter Latizes. Die niedermolekularen Stabilisatoren SDS und CTAB stabilisieren Flächen von 4 bzw. 5 nm<sup>2</sup> pro Molekül. Das entspricht  $d_F \sim 1$  nm. Der fiktive Durchmesser  $d_F$  der Latizes, die mit nichtionischen Blockcopolymeren hergestellt wurden, liegt ebenfalls im Bereich weniger Nanometer. Die anionischen statistischen Copolymere PSS 3 und 1H52 stabilisieren Flächen von mehr als 600 nm<sup>2</sup> pro Molekül. Das entspricht einem fiktiven Kugeldurchmesser von mehr als 14 nm. Das 100%ig sulfonierte Polyelektrolyt-Blockcopolymer 1H100 stabilisiert pro Molekül eine Fläche von über 100 nm<sup>2</sup>. Das kationische teilquaternisierte Polymer EP4VP 1 mit einem großen Molekulargewicht kann eine Fläche von 500 nm<sup>2</sup> bedecken, das entspricht einem fiktiven Kugelradius von 13 nm.

50%ig statistisch sulfonierte Polystyrole sind ebenso effektive Stabilisatoren (bzgl. ihrer einzusetzenden Menge) wie die niedermolekularen Tenside SDS und CTAB unter stabilitätsneutralen Bedingungen. Die Stabilisierungseffektivität der PEE-PSS Polyelektrolyt-Blockcopolymere hängt von den Blocklängen, den Blocklängenverhältnissen und dem Sulfonierungsgrad des hydrophilen Blocks ab. Um Latizes mit kleinen Teilchen und wenig Koagulat bei geringem Stabilisatoreinsatz zu erhalten, sollte ein effektiver polymerer Stabilisator während der Emulsionspolymerisation ionische Gruppen tragen, mehrere hydrophobe Bereiche besitzen und in Wasser löslich sein.

# 5

## Polyelektrolyt-Blockcopolymere als elektrosterische Stabilisatoren

Elektrosterische Stabilisierung wird bei industriellen Dispersionen durch Zugabe von Polymeren zu elektrostatisch stabilisierten Dispersionen realisiert und den jeweiligen Applikationen angepaßt. Der Einsatz von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren (PEL-Blockcopolymere) ist ein neuer und eleganter Weg, elektrosterisch stabilisierte Teilchen herzustellen. Die Verwendung von PEL-Blockcopolymeren ermöglicht nicht nur die Herstellung einer Vielfalt von Teilchen mit verschiedenartigen Oberflächen, sondern auch einer neuen Sorte von Teilchen (*hairy particles*) mit Polyelektrolytketten auf ihrer Oberfläche mit bisher unerreichter Länge.

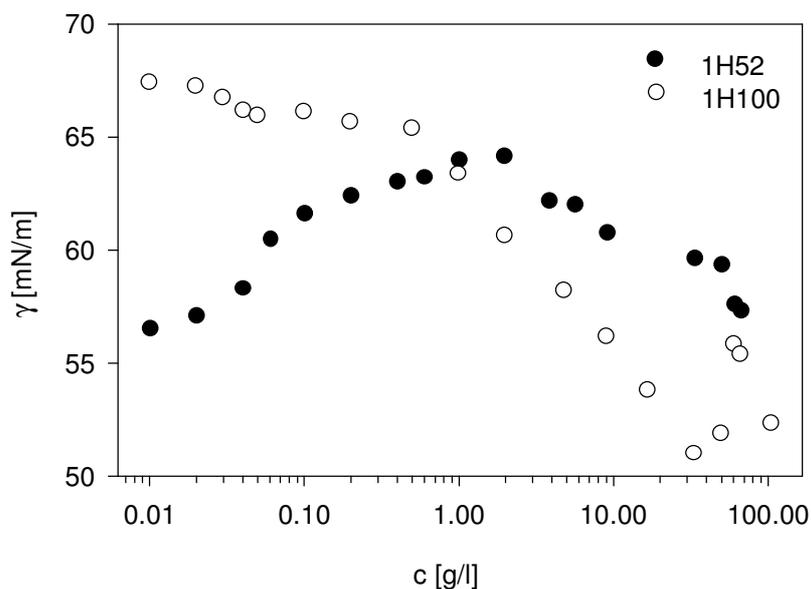
### 5.1 Charakterisierung der PEL-Blockcopolymere

Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) (PEE-PSS) (Abb. 4.16, Tab. 4.11 und 5.1) wurden von LEUBE [145] hergestellt und eingehend auf ihr Mizellbildungsverhalten untersucht. Sie zeigen je nach Sulfonierungsgrad und Blocklängen ein vielseitiges Adsorptionsverhalten. Sie werden zunächst als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation eingesetzt, und anschließend erfolgt die Untersuchung der elektrosterisch stabilisierten Teilchen. Aus den Ergebnissen läßt sich ein genaues molekulares Bild des Verhaltens dieser Stabilisatoren entwickeln. Die Experimente mit PEE-PSS als Stabilisatoren werden mit Polystyrolsulfonsäuren mit entsprechendem Sulfonierungsgrad verglichen, um den Einfluß des hydrophoben PEE-Blocks zu ergründen.

Abb. 5.1 zeigt das Verhalten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration von 1H52- und 1H100-Lösungen. Eine typische kritische Mizellbildungskonzentration gibt es in beiden Fällen, 1H52 und 1H100, nicht. Lichtstreuuntersuchungen

**Tab. 5.1:** Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) (PEE-PSS) und Polystyrolsulfonsäuren (PSS), SG = Sulfonierungsgrad, MG = Molekulargewicht.

Stabilisator	n (PEE)	m (PSS)	$M_w/M_n$	SG [%]	MG [g/mol]
1H52	42	448	1.02	52	67 600
1H100	42	448	1.02	100	84 800
15H90	144	136	1.04	90	32 000
PSS 3	–	374	1.74	49	53 600
PSS 6	–	404	1.02	100	74 300

**Abb. 5.1:** Oberflächenspannung  $\gamma$  von 1H52 und 1H100 in Wasser,  $c$  = Polymerkonzentration (Ringmethode).

von LEUBE [145] bestätigen, daß bis zu Konzentrationen von 10 g/l keine Mizellbildung gefunden wird.

Lösungen mit 1H100 zeigen eine Abnahme der Oberflächenspannung bei sehr hohen Konzentrationen. Bei diesen hohen Konzentrationen ist der Überlappungsbereich überschritten, so daß Tendenzen zur interpartikulären Wechselwirkung vorhanden sind, welche aber keine definierten Mizellen, sondern komplexere lyotrope Strukturen darstellen [145].

Die Oberflächenspannung der 1H52-Lösung zeigt einen sehr ungewöhnlichen Verlauf, welcher mehrfach reproduziert wurde. Mit zunehmender Polymerkonzentration steigt die Oberflächenspannung bis zu einem Maximum bei ca. 2 g/l an und fällt dann wieder ab. Ein Anstieg der Oberflächenspannung bedeutet, daß Polymermoleküle der Grenzfläche entzogen werden und so nicht zur Grenzflächenaktivität beitragen. Eine mögliche

Erklärung sind inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen. Da dieser Effekt bei 1H100 nicht auftritt, könnte es sich um intramolekulare Wechselwirkungen von 1H52 handeln, die durch eine Konformationsänderung bei verschiedenen Polymerkonzentrationen hervorgerufen wird. Bei niedrigen 1H52-Konzentrationen ist auch die Salzkonzentration niedrig. 1H52 liegt dann in einer relativ gestreckten Konformation vor. Die statistisch verteilten hydrophilen und hydrophoben Bereiche tragen zur Grenzflächenaktivität bei. Wird die 1H52-Konzentration erhöht, nimmt auch die Salzkonzentration zu. Dies bewirkt eine Konformationsänderung der Polyelektrolyte in eine Konformation, die mehr der eines Knäuels entspricht. Dadurch können die hydrophoben Bereiche intramolekular wechselwirken und stehen nicht mehr für einen Beitrag der Grenzflächenaktivität zur Verfügung. Die Grenzflächenspannung wird größer. Bei sehr großen 1H52-Konzentrationen lösen sich die intramolekularen hydrophoben Wechselwirkungen zugunsten intermolekularer Wechselwirkungen auf. 1H52-Lösungen bilden komplexe lyotrope Strukturen, die wie bei 1H100 keiner Mizellbildung entsprechen. Die Meßwerte der Oberflächenspannung bei hohen Konzentrationen schwanken stark, weil die Viskosität der Lösung hoch ist.

Wäßrige GPC-Messungen waren mit 1H52 und 1H100 nicht möglich, weil die Wechselwirkung des hydrophoben Blocks mit der Säule zu groß war. 1H100 wurde teilweise, 1H52 nicht eluiert. GPC-Messungen in THF sind wegen der Unlöslichkeit beider Polymere nicht möglich. Dies bestätigt einerseits den hydrophilen Charakter dieser Polymere, andererseits sind entscheidende hydrophobe Domänen in den Polymeren vorhanden.

## 5.2 Blockcopolymer 1H52

### 5.2.1 Einfluß der Stabilisatormenge 1H52

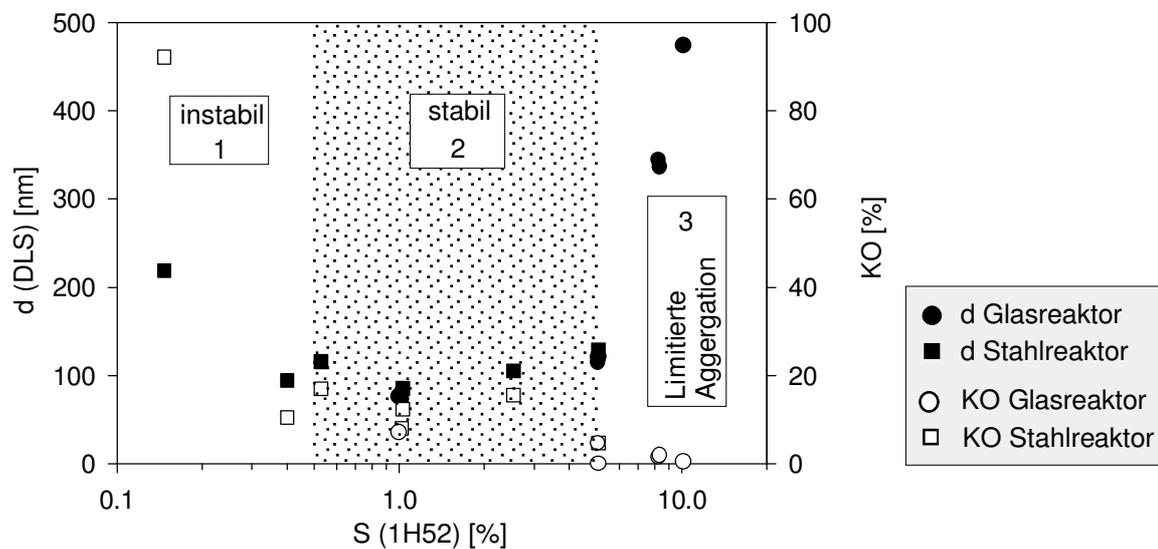
Es werden die Auswirkungen bei Variation der Menge des effektiven Stabilisators 1H52 im Referenzansatz untersucht ( $S = 0.15\%$  bis  $S = 10\%$ ). Tab. 5.2 und Abb. 5.2 zeigen das Koagulatverhalten und die Teilchengröße (DLS). Es lassen sich drei Bereiche erkennen.

Im ersten Bereich ( $0.015\% < S < 0.5\%$ ) entsteht kein stabiler Latex: viel Koagulat und wenige größere Teilchen. Im zweiten Bereich ( $0.5\% < S < 5\%$ ) beträgt der Koagulatgehalt weniger als  $10\%$ , und die Teilchengröße schwankt zwischen 70 und 100 nm. Auffällig ist, daß sich in diesem Bereich der Teilchendurchmesser mit zunehmendem Stabilisatorgehalt kaum verändert. Bei niedermolekularen Tensiden verkleinert sich die Teilchengröße mit zunehmendem Tensidgehalt. Paradoxaerweise nimmt die gemessene Teilchengröße im dritten Bereich (ab  $S > 5\%$ ) sogar noch erheblich zu. Die Zunahme bei höheren Stabilisatorgehalten ist verbunden mit der Zunahme der Verteilungsbreite der Teilchen, einer Abnahme des Koagulatgehaltes gegen Null und einer Zunahme der Viskosität des Latex.

**Tab. 5.2:** Ergebnisse mit 1H52 in der Emulsionspolymerisation: Koagulatgehalt KO und Teilchendurchmesser  $d$  (DLS) bei verschiedenen Stabilisatorgehalten  $S$  bzgl. Monomer. C sind Kalorimeterversuche im Stahlreaktor, FS = experimenteller Feststoffgehalt,  $\sigma$  = Standardabweichung.

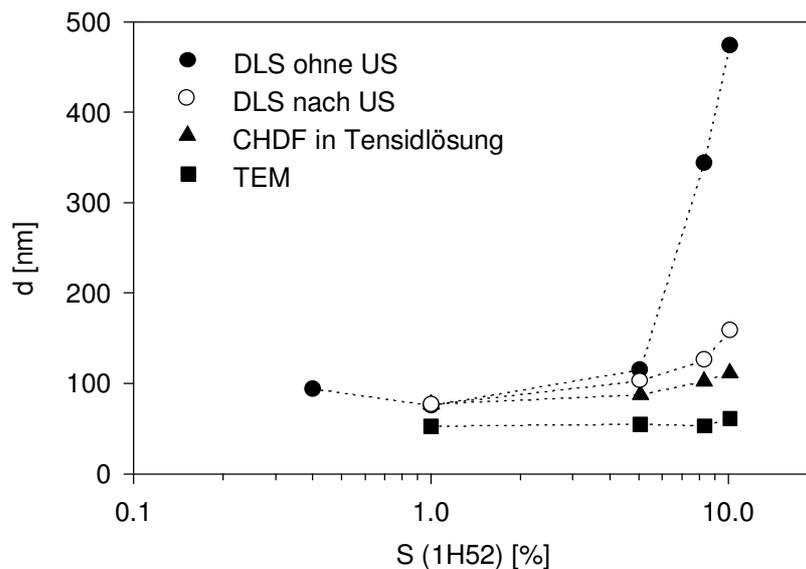
Latex	1H52 [g]	S [%]	FS [%]	KO [%]	$d$ (DLS) [nm]	$\sigma$	Bemerkung
LA 33C*	0.022	0.144	1.56	98	219	0.25	1. instabil
LA 34C	0.060	0.400	17.9	14	94.2	0.18	2. stabil
LA 29*	0.100	0.975	19.5	7.4	75.4	0.37	
LA 35C	0.153	1.02	18.5	11	78.5	0.29	
LA 36C*	0.154	1.01	18.4	13	85.4	0.42	
LA 37*	0.506	4.96	21.6	0	115	0.47	
LA 38C	0.750	5.07	20.3	5.0	129	0.53	3. limitierte
LA 39*	0.830	8.14	21.8	2	344	0.63	Aggregation
LA 40*	1.013	9.93	22.3	1	474	0.57	

\* vernetzt mit 2% 1,3-DIPB.



**Abb. 5.2:** Teilchengröße  $d$  (DLS) und Koagulatgehalt KO in Abhängigkeit vom Stabilisatorgehalt  $S$  von 1H52.

Mit  $S = 10\%$  erhält man eine sehr viskose, gelartige Dispersion, die sehr stabil ist. Bei großen Mengen niedermolekularer Tenside würde man sekundäre Nukleierung erwarten.

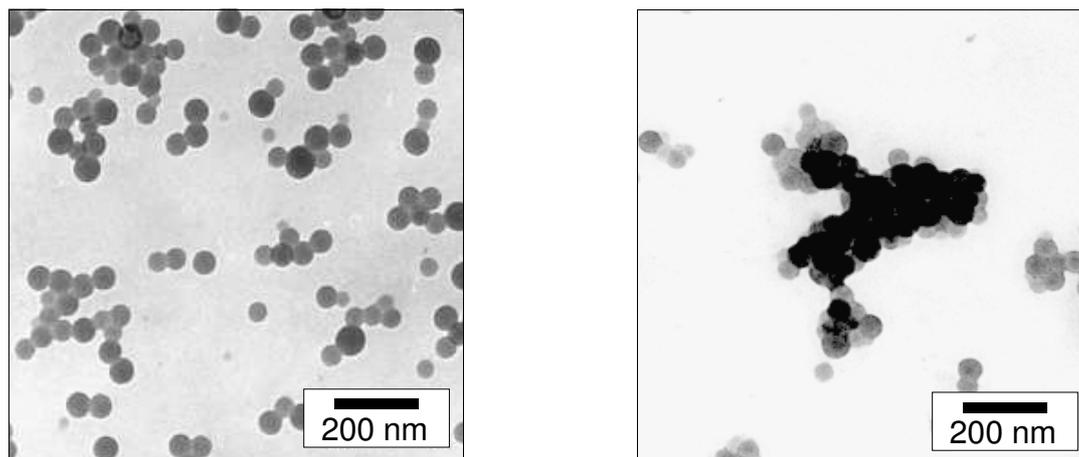


**Abb. 5.3:** Mit verschiedenen Methoden bestimmte Teilchengröße  $d$  in Abhängigkeit vom Stabilisatorgehalt  $S$  (1H52), US = 10 min Ultraschallbehandlung.

Die mit anderen Methoden bestimmten Teilchendurchmesser nehmen nur wenig (kapillarhydrodynamische Fraktionierung, CHDF) oder nicht (Transmissionselektronenmikroskop, TEM) zu (Abb. 5.3). Abb. 5.4 zeigt zwei repräsentative TEM-Ausschnitte von Latizes mit  $S = 1\%$  und  $S = 10\%$ . Bei einem geringen Stabilisatorgehalt ( $S = 1\%$ ) liegen einzelne Teilchen vor. Wird der Stabilisatorgehalt auf  $S > 5\%$  erhöht, findet man große Aggregate. Diese Aggregate bestehen wiederum aus einzelnen kleinen Teilchen, die eine ähnliche Größe besitzen wie die Teilchen, die mit weniger Stabilisator hergestellt sind. Die Anzahl und die Größe der Aggregate nehmen mit zunehmendem Stabilisatorgehalt (über 5%) deutlich zu (DLS, TEM).

Behandelt man einen Latex mit hoher Stabilisatorkonzentration 10 min mit Ultraschall (US), können die Aggregate größtenteils aufgelöst werden. Die Teilchengröße, gemessen mit der dynamischen Lichtstreuung, nimmt bei Latizes mit Aggregaten ab (Abb. 5.3). Auch in der CHDF lösen sich die Aggregate durch den Einfluß einer niedermolekularen Tensidlösung auf (als Eluat wird bei der CHDF eine niedermolekulare Tensidlösung verwendet). Aggregationen sind in der CHDF trotz hoher Stabilisatorkonzentrationen kaum zu finden. Diese Aggregation führt nicht zur Instabilität des Systems und ist begrenzt. Sie wird deshalb als *limitierte Aggregation* bezeichnet.

1H52 und PSS 3 unterscheiden sich durch das Vorhandensein des PEE-Blocks. Die statistisch sulfonierten Polystyrole besitzen eine ähnliche Länge. Der Vergleich mit PSS 3 bei niedrigen und hohen Stabilisatormengen zeigt keine wesentliche Abhängigkeit der Teil-



**Abb. 5.4:** TEM: Aggregationsverhalten mit 1H52 bei hohen Konzentrationen, links: einzelne Teilchen bei  $S = 1\%$ , rechts: Aggregate bei  $S = 10\%$ .

chengröße (DLS) (Tab. 5.3). Die Teilchen und die Breite der Größenverteilung werden zwar etwas größer, aber es ist klar zu erkennen, daß praktisch keine Aggregationen auftreten wie im Fall von 1H52 bei großen Konzentrationen. Das bedeutet, daß der hydrophobe PEE-Block für die Aggregationen maßgeblich ist.

**Tab. 5.3:** Einfluß der Stabilisatormenge PSS 3 in der Emulsionspolymerisation.

Latex	PSS 3 [g]	S (PSS 3) [%]	FS [%]	KO [%]	d (DLS)/ $\sigma$ [nm]	d (DLS, US)/ $\sigma$ [nm]
LA 41	0.100	1.00	19.3	6.5	74.3/0.29	72.3/0.21
LA 42	1.00	9.97	20.7	6.2	93.3/0.40	91.0/0.40

### 5.2.2 Einfluß von Fremdsalz

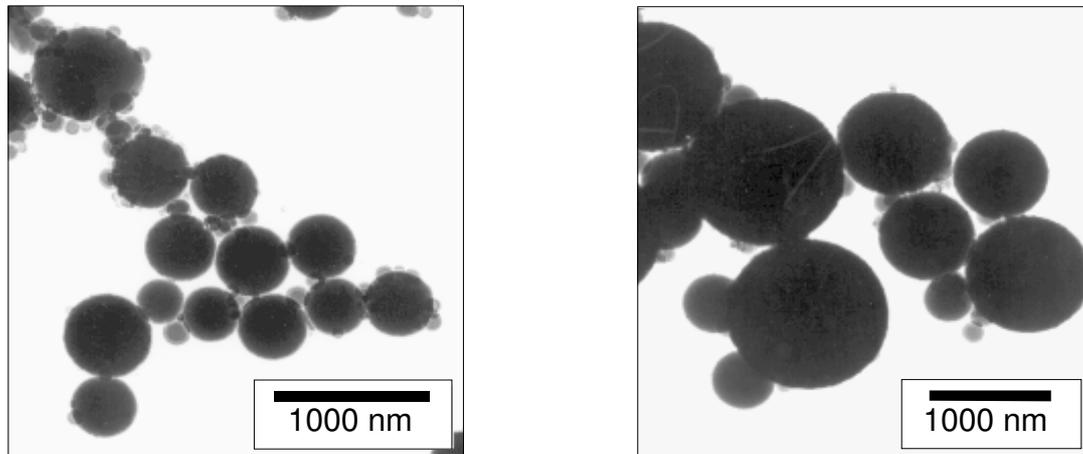
Der Einfluß von Fremdsalz wurde in zweierlei Hinsicht untersucht: einerseits wird geklärt, ob Salz – wie bei den Polystyrolsulfonsäuren – während der Polymerisation einen Einfluß hat, andererseits wie stabil die Dispersionen nach der Polymerisation sind. Die Erhöhung der Ionenstärke während der Polymerisation wird durch zwei Möglichkeiten erreicht: Zugabe von Salz (NaCl) vor der Polymerisation oder die Verwendung von KPS anstatt PEGA 200. Der Einfluß von Salz ist wie bei den Polystyrolsulfonsäuren erheblich (Tab. 5.4).

Bei geringer Stabilisatormenge (LA 29KPS und LA 29NaCl) entstehen in beiden Fällen große Teilchen (Abb. 5.5) mit Durchmessern im  $\mu\text{m}$ -Bereich und wesentlich mehr Ko-

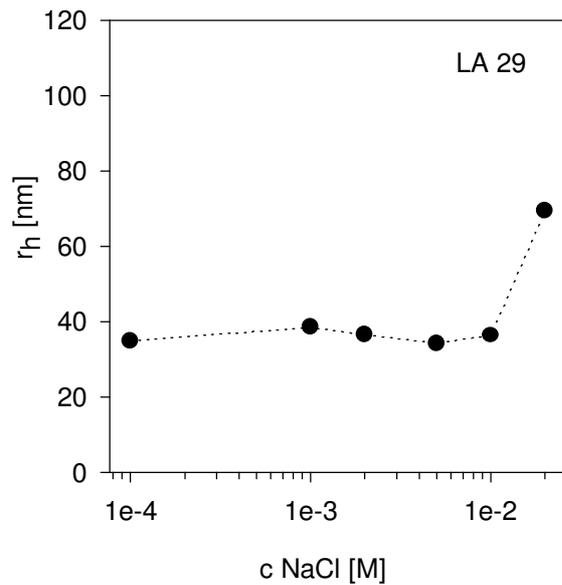
**Tab. 5.4:** Einfluß von Fremdsalz in der Emulsionspolymerisation bei Verwendung von 1H52.

Latex	S (1H52) [%]	KO [%]	d (DLS) [nm]	d (DLS, US) [nm]	Elektrolyt
LA 29	1.0	7.4	75.4	70.1	Kein zusätzlicher Elektrolyt
LA 29KPS	1.0	11	1 100	940	Initiator: 19.1 mM KPS
LA 29NaCl	1.0	69	440	440	100 mM NaCl
LA 40	10	1	470	152	Kein zusätzlicher Elektrolyt
LA 40KPS	10	70	350	240	Initiator: 19.4 mM KPS
LA 40NaCl	10	10	720	218	100 mM NaCl

agulat. Dies ist zu erwarten, denn die Erhöhung der Ionenstärke im System führt zur Abschirmung der Polyelektrolyte. Dadurch wird die Stabilisierungseffektivität erniedrigt. Beim Einsatz einer großen Menge Stabilisator (LA 40KPS und LA 40NaCl) ist die Salzmenge nicht ausreichend groß genug, um alle Stabilisatormoleküle abzuschirmen, weshalb der Einfluß auf die Teilchengröße (nach Ultraschallbehandlung) nicht so groß ist wie bei einer geringen Menge Stabilisator.

**Abb. 5.5:** TEM: Auswirkungen von Salz in der Polymerisation bei 1H52 (S = 1 %), links: LA 29NaCl, rechts: LA 29KPS.

Die mit 1H52 hergestellten Latizes sind auch nach der Polymerisation gegen Salzzusatz empfindlich. In 0.01 M NaCl sind Latizes LA 29 und LA 40 noch stabil. Mit der dynamischen Lichtstreuung sind keine Aggregationen feststellbar (Abb. 5.6). Der Latex mit wenig Stabilisator LA 29 flockt in 0.04 M NaCl vollständig aus. Beim Latex LA 40 sind in 0.1 M NaCl zwar in der Lichtstreuung kleine Aggregate zu erkennen, er flockt aber erst



**Abb. 5.6:** Einfluß von Fremdsalz nach Polymerisation bei mit 1H52-stabilisierten Teilchen mit  $S = 1\%$ ,  $r_h =$  Radius (DLS nach Ultraschall). Der erste Wert bei der Salzkonzentration  $10^{-4}$  M entspricht dem Radius ohne Salzzusatz.

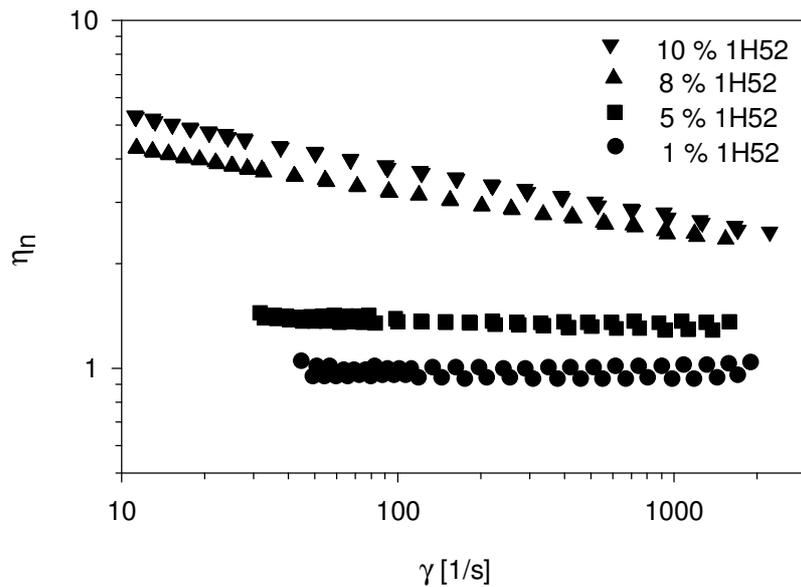
in 1 M NaCl vollständig aus. Diese um den Faktor 10 höhere Salzkonzentration korreliert mit der um den Faktor 10 größeren Stabilisatormenge.

### 5.2.3 Rheologisches Verhalten

Die mikroskopisch beobachtete *limitierte Aggregation* hängt von der Menge des Stabilisators 1H52 ab. Dieser Effekt müßte sich auch im makroskopischen Verhalten widerspiegeln. Vier ausgewählte Proben (LA 29, LA 37, LA 39, LA 40) zwischen  $S = 1\%$  und  $S = 10\%$  wurden rheologisch untersucht. LA 29 und LA 37 zeigen im mikroskopischen Verhalten keine limitierte Aggregation, hingegen zeigen LA 39 und LA 40 limitierte Aggregation. Um andere Effekte, die bei höheren Volumenbrüchen auftreten und nicht von der limitierten Aggregation stammen, auszuschalten, sind die Dispersionen auf einen Polymervolumenbruch von ca. 0.05 verdünnt (Tab. 5.5).

**Tab. 5.5:** Verdünnte Latizes mit 1H52,  $\phi$  = Polymervolumenbruch des Latex,  $\eta_{1H52}$  Viskosität der entsprechenden Blockcopolymerlösung.

Latex	$\phi$	S 1H52 [%]	c 1H52 [g/l]	$\eta_{1H52}$ [mPa s]
LA 29	0.0448	0.975	0.620	1.27
LA 37	0.0451	4.96	3.12	1.30
LA 39	0.0468	8.14	5.16	1.38
LA 40	0.0475	9.93	6.33	1.46



**Abb. 5.7:** Viskosität  $\eta_n$  verdünnter Latizes mit verschiedenen Mengen 1H52 in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\gamma$  (aufwärts und abwärts).

Die Viskositäten der verdünnten Latizes  $\eta$  sind mit einem Kegel-Platte-Rheometer in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $\gamma$  gemessen worden. Außerdem wurden die Viskositäten  $\eta$  der entsprechenden 1H52-Blockcopolymer-Lösungen bestimmt. Um Effekte der Polyelektrolytlösung auszuschließen, sind die Viskositäten der Latizes normiert:

$$\eta_n = \eta_{\text{Latex}} / \eta_{1\text{H52}}. \quad (5.1)$$

Abb. 5.7 bestätigt, daß die Dispersionen LA 39 und LA 40, die im Mikroskopischen limitierte Aggregation zeigen, auch im Makroskopischen ein abweichendes Verhalten von LA 29 und LA 37 aufweisen, die nicht aggregieren. Monodisperse Polymerdispersionen sind bei niedrigen Volumenbrüchen ( $\phi < 0.10$ ) sehr wenig viskos. Elektrostatic stabilisierte Dispersionen zeigen in 0.01 M NaCl und bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0.15$  unabhängig von der Teilchengröße eine relative Viskosität von ca. 2 [200, 201]. LA 39 und LA 40 zeigen höhere Viskositäten  $\eta_n$  und eine Scherverdünnung, die reversibel verläuft. Die Latizes LA 29 und LA 37 zeigen erwartungsgemäß eine niedrige Viskosität  $\eta_n$  ohne Scherverdünnung. Das makroskopische Verhalten von LA 39 und LA 40 spiegelt die im mikroskopischen Bereich gefundene limitierte Aggregation wider. Die Aggregation verläuft in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit reversibel, d. h. Aggregate können bei großen mechanischen Beanspruchungen aufgelöst werden. Dies deckt sich mit dem Befund, daß die Aggregate durch Ultraschallbehandlung aufgelöst werden können. Die Aggregate können sich aber auch wieder bilden. Die Adsorption des PEE-Blocks, der die

Aggregation hervorruft, an die Teilchenoberfläche ist nicht so fest, daß sie nicht aufgehoben werden kann, aber fest genug, um als Ankergruppe zu fungieren, wie der Stabilisator 1H100 zeigt. Eine Mindestkonzentration an 1H52 muß vorhanden sein, damit genügend freie PEE-Enden für interpartikuläre Wechselwirkungen zur Verfügung stehen und limitierte Aggregation stattfinden kann.

## 5.3 Blockcopolymer 1H100

1H100-Blockcopolymerer besitzen im Gegensatz zu 1H52-Blockcopolymeren einen vollständig sulfonierten hydrophilen Block. Der hydrophile PSS-Block ist mit einer Konturlänge von 113 nm sehr lang. Wie sich der Stabilisator 1H100 in und nach der Emulsionspolymerisation verhält und welche Auswirkungen der lange hydrophile Block hat, wird in diesem Abschnitt beschrieben.

### 5.3.1 Einfluß der Stabilisatormenge 1H100

Emulsionspolymerisationen mit 1H100 sind entsprechend dem Referenzansatz durchgeführt worden. Abb. 5.8 und Tab. 5.6 zeigen Teilchendurchmesser aus der dynamischen Lichtstreuung (nach Ultraschallbehandlung), den Durchmesser aus dem TEM und das Koagulatverhalten in Abhängigkeit von der Stabilisatormenge 1H100. Der TEM-Durchmesser nimmt von 253 nm ( $S = 1\%$ ) auf 104 nm ( $S = 10\%$ ) mit zunehmender Stabilisatormenge ab (Abb. 5.9). Das entspricht dem erwarteten Verhalten bei der Emulsionspolymerisation. Die Teilchenzahl pro ml Wasser ist proportional zur Emulgatorkonzentration  $N \propto [E]^{1.3}$ . Diese Abhängigkeit entspricht nicht der SMITH-EWART-Kinetik. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde auch schon bei den nichtionischen PS-PEO-Blockcopolymeren gefunden (4.1.1).

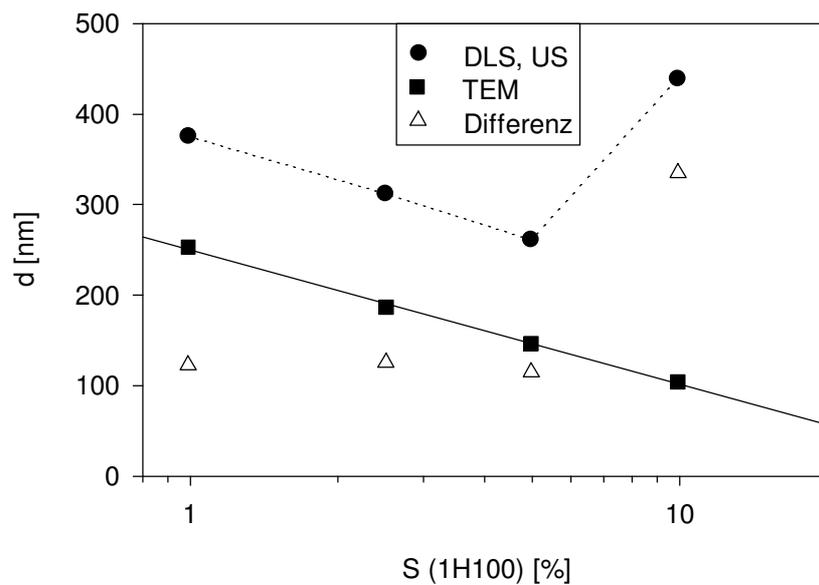
Der Koagulatgehalt vermindert sich mit zunehmender Stabilisatormenge nur wenig. Bei LA 44 war der Koagulatgehalt aufgrund der hohen Viskosität des Latex nur abschätzbar. Im Vergleich mit 1H52 stabilisiert 1H100 wesentlich schlechter: 1H52:  $A_S = 10\,300 \text{ m}^2/\text{g}$ , 1H100:  $A_S = 620 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zur Berechnung wurden der Latex mit  $S = 1\%$  und die TEM-Durchmesser zugrunde gelegt. Der kurze hydrophobe Block bei 1H100 ist aber essentiell für die Verankerung. Dies zeigt die Polymerisation mit PSS 6 (Kapitel 4.2.1), dem 100% sulfonierten Polystyrol ohne hydrophoben Block: PSS 6 stabilisiert in der Emulsionspolymerisation nicht.

In allen Fällen unterscheiden sich die Durchmesser aus der dynamischen Lichtstreuung vor und nach Ultraschallbehandlung leicht. Da die Teilchenverteilungsbreite gering ist, kann Aggregatbildung ausgeschlossen werden. Wie sich herausstellen wird, hängt dies mit

**Tab. 5.6:** Teilchendurchmesser  $d$  und Koagulat KO in Abhängigkeit von der Stabilisatormenge  $S$  (1H100),  $\delta_{\max}$  = maximaler Radienunterschied aus hydrodynamischem Radius (DLS) ohne Salzzusatz und Kernradius (TEM).

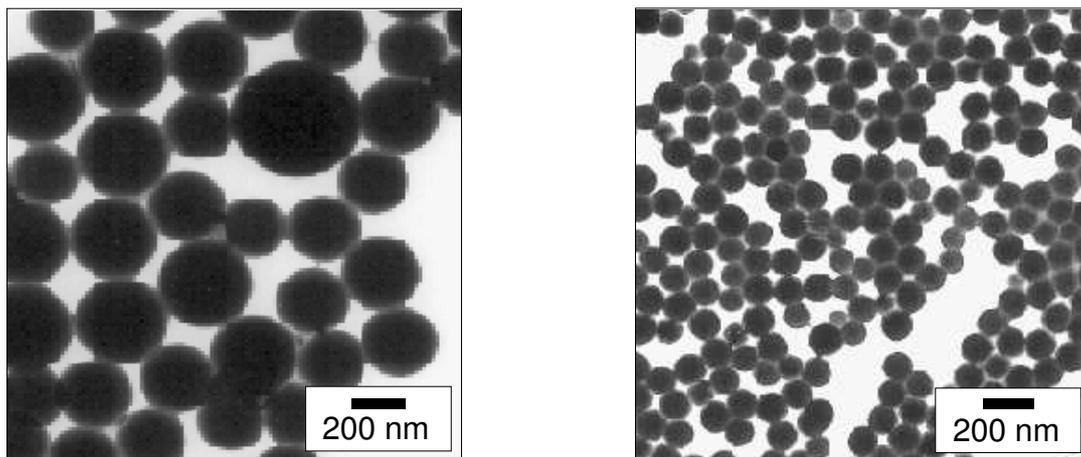
Latex	S (1H100) [%]	$d$ (DLS)/ $\sigma$ [nm]	$d$ (DLS)/ $\sigma$ US [nm]	$d$ (TEM)/ $\sigma$ [nm]	$\delta_{\max}$ [nm]	KO [%]
LA 41	0.990	447.6 / 0.24	375.6 / 0.094	252.8 / 0.149	61.4	27
LA 42*	2.51	409.8 / 0.31	312.2 / 0.129	186.8 / 0.186	62.7	21
LA 43*	4.97	367.0 / 0.17	261.2 / 0.170	146.1 / 0.111	57.8	20
LA 43C	4.99	236.3 / 0.22	236.3 / 0.22	135.2 / 0.079	50.6	15
LA 43KPS	5.02	298.9 / 0.097	280.4 / 0.24	183.4 / 0.14	48.5	7.9
LA 44*	9.92	627.8 / 0.79	439.7 / 0.627	104.2 / 0.050	(167.8)	(0)

\* vernetzt mit 2% 1,3-DIPB.



**Abb. 5.8:** Hydrodynamischer Teilchendurchmesser (DLS) und Kerndurchmesser (TEM)  $d$  in Abhängigkeit von der Stabilisatormenge  $S$  (1H100).

der Konformation der Polyelektrolytketten auf der Teilchenoberfläche zusammen. Der hydrodynamische Durchmesser aus der dynamischen Lichtstreuung nimmt, wie der TEM-Durchmesser, mit zunehmender Stabilisatormenge außer bei LA 44 ab. Bei LA 44 ist Aggregatbildung, welche nicht durch Ultraschall aufgelöst werden kann, vorhanden. Auffällig ist, daß der hydrodynamische Durchmesser aus der Lichtstreuung um ca. 120 nm größer



**Abb. 5.9:** TEM: Latexteilchen, links: LA 41 ( $S = 1\%$ ) und rechts: LA 44 ( $S = 10\%$ ).

ist als der Kerndurchmesser aus dem TEM, obwohl die Teilchen monodispers sind. Die unterschiedliche Mittelung beim Teilchendurchmesser aus den verschiedenen Methoden kann diesen großen Unterschied nicht erklären. Die Berechnung des Radienunterschiedes, um den die Menge Polyelektrolyt-Blockcopolymer den Kerndurchmesser im eingetrockneten Zustand vergrößern würde, beträgt ca. 1 nm, was mit der Elektronenmikroskopie und der digitalen Bildverarbeitung nicht aufgelöst ist. Beim Durchmesser aus dem TEM handelt es sich also um den Kerndurchmesser. CHDF-Messungen bestätigen den großen hydrodynamischen Radius der Lichtstreuerggebnisse. Der große Unterschied zwischen Kerndurchmesser und hydrodynamischem Durchmesser ist Folge des verwendeten Stabilisators 1H100 und kaum abhängig von der Stabilisatormenge.

Eine Bestätigung der engen Verteilung der Teilchendurchmesser ist die Tatsache, daß z. B. der Latex LA 43 bei hohen Konzentrationen in Gitterabständen im Bereich des sichtbaren Lichtes kristallisiert. Die Folge ist ein opaleszierender Latex. LA 43 ist in weiterer Hinsicht optisch auffällig. Bereits nach der Synthese zeigt er eine ungewöhnlich intensive Streuung des blauen Lichtes und beim Durchschauen eine intensive Rotfärbung.

Folgende Argumente sprechen dafür, daß es sich hierbei nicht allein um einen elektrostatischen Effekt, d. h. um eine sehr große DEBYE-Länge im fremdionenfreien System handelt (monodisperse Teilchen vorausgesetzt): 1. Die Synthese erfolgte mit Polyelektrolyt-Blockcopolymeren als Stabilisatoren mit langen hydrophilen Polyelektrolyten mit engen Ladungsabständen und kurzen hydrophoben Ankerblöcken. 2. Der Unterschied zwischen hydrodynamischem Durchmesser und Kerndurchmesser aus DLS und TEM sind ungewöhnlich groß (ca. 120 nm). 3. elektrostatisch stabilisierte Systeme mit SDS zeigen unter gleichen Bedingungen (fremdsalzfrei) hydrodynamische Unterschiede im Durchmesser bis maximal 30 nm bei ähnlicher Teilchengröße (Tab. 5.9

und [200, 202, 209]), 4. 1H100-stabilisierte Teilchen zeigen eine charakteristische Salzabhängigkeit, die SDS-stabilisierte Teilchen unter gleichen Bedingungen nicht zeigen (vgl. 5.3.2).

Die zwei Umstände, daß die Konturlänge des hydrophilen Blocks von 1H100 mit 113 nm sehr lang ist und daß der Latex fremdionenfrei ist, bewirken eine gestreckte Konformation des Polyelektrolyt-Blocks in Lösung. Die Polyelektrolyt-Blockcopolymerer adsorbieren mit dem hydrophoben PEE-Block an der Teilchenoberfläche, und die Polyelektrolyt-Blöcke verhalten sich wie abstehende *Haare*. Es handelt sich um einen charakteristischen Effekt für elektrosterisch stabilisierte Teilchen mit langen Polyelektrolytketten. Aufgrund der Konformationsänderung des Polyelektrolyt-Blocks in salzhaltiger Lösung erwartet man eine charakteristische Abhängigkeit der Schichtdicke vom Salzgehalt. Dies wurde theoretisch vorhergesagt und wird in 5.3.2 genauer betrachtet.

Mit den Latizes, die mit 1H100 stabilisiert sind, stehen nun erstmals Systeme zur Verfügung, mit denen die Eigenschaften von elektrosterisch stabilisierten Teilchen im Sinne der Definition in Abb. 2.1 (rechts) untersucht werden können.

### 5.3.2 Einfluß von Fremdsalz

#### Fremdsalzeinfluß während der Emulsionspolymerisation

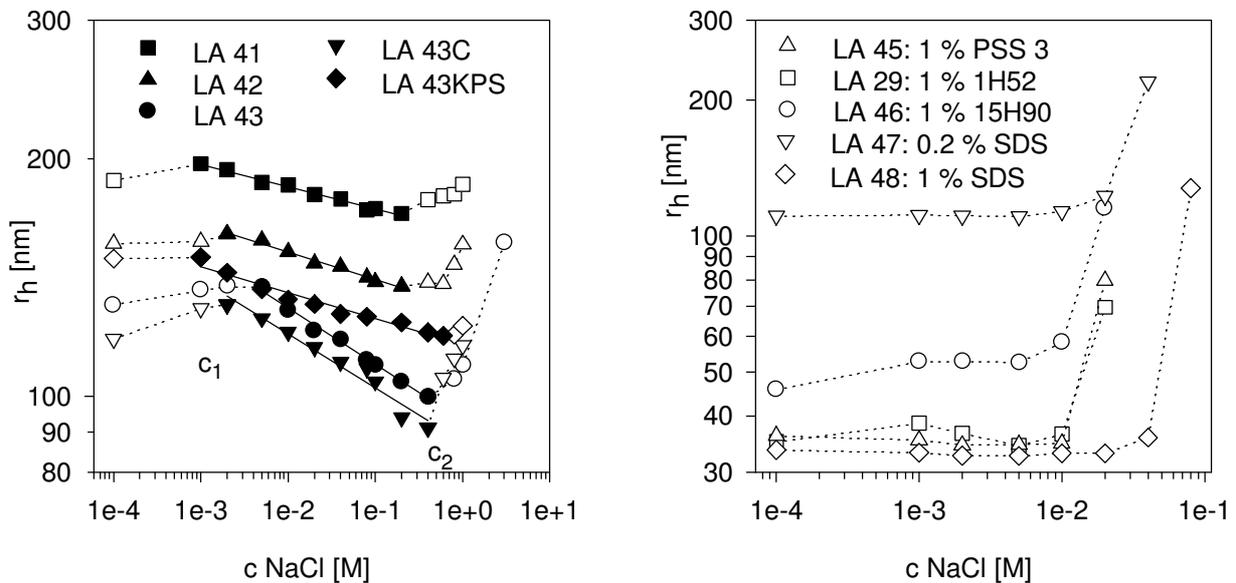
Der Einfluß des Salzgehalts wurde in zweierlei Hinsicht untersucht: in und nach der Emulsionspolymerisation. Ganz im Unterschied zu 1H52 ist der Einfluß von KPS als Salz in der Emulsionspolymerisation weniger drastisch (Tab. 5.7). LA 41KPS mit KPS enthält sogar weniger Koagulat und kleinere Teilchen, d. h. KPS wirkt mit 1H100 bei  $S = 1\%$  synergistisch. Im Fall PEGA 200 und NaCl (LA 41NaCl) entstehen ähnlich große Teilchen während der Polymerisation ohne Salzzusatz, aber wesentlich mehr Koagulat. NaCl verschlechtert auch bei 1H100 die Stabilisierungseigenschaften in der Emulsionspolymerisation.

**Tab. 5.7:** Einfluß von Fremdsalz während der Polymerisation mit Stabilisator 1H100.

Latex	S (1H100) [%]	KO [%]	d (DLS) [nm]	d (DLS, US) [nm]	Elektrolyt
LA 41	1.0	27	447.6/0.24	375.6/0.094	Kein zusätzl. Elektrolyt
LA 41KPS	1.0	2.7	230.1/0.20	219.6/0.12	Initiator: 27.5 mM KPS
LA 41NaCl	1.0	51	464.0/0.18	393.0/0.17	103 mM NaCl

### Fremdsalzeinfluß bei elektrosterisch stabilisierten Teilchen

Das Verhalten bei Zusatz von Salz nach der Polymerisation der mit 1H100-stabilisierten Teilchen unterscheidet sich stark vom Verhalten der mit 1H52-stabilisierten Teilchen. 1H52-stabilisierte Teilchen flocken bereits bei niedrigen Salzkonzentrationen aus. 1H100-stabilisierte Teilchen zeigen eine von der Salzkonzentration abhängige Radienabnahme. LA 41, LA 42, LA 43, LA 43C und LA 43KPS wurden mit dynamischer Lichtstreuung in Fremdsalzkonzentrationen zwischen 0.001 M und 3 M NaCl und einer Latexkonzentration von  $10^{-5}$  g/ml untersucht. Das entspricht einem mittleren Interpartikelabstand ( $d_{pp} = (1/N)^{1/3}$ ,  $N = \text{Teilchenzahl}$ ) zwischen 2000 und 6000 nm. Um Aggregationen auszuschließen, wurde die Probe vor jeder Messung mit Ultraschall behandelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.8 und Abb. 5.10 dargestellt. Der erste Wert bei der Salzkonzentration  $10^{-4}$  M NaCl entspricht dem Radius ohne Salzzusatz.



**Abb. 5.10:** Links: Einfluß von NaCl auf den hydrodynamischen Radius bei mit 1H100-stabilisierten Teilchen, hergestellt mit verschiedenen Mengen an Stabilisator, rechts: Einfluß von NaCl auf mit 15H90, 1H52, PSS 3 und SDS hergestellten Teilchen.

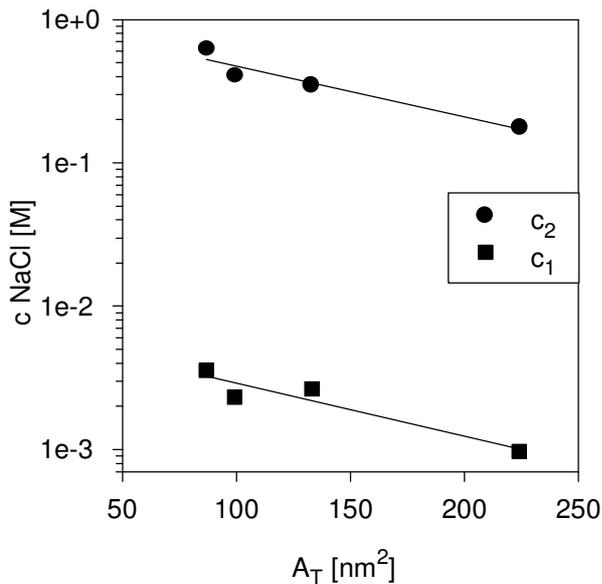
In allen Fällen nimmt der hydrodynamische Radius gegenüber dem in Wasser gemessenen Wert zuerst leicht zu, und zwar bis zu einer Konzentration  $c_1$ , welche abhängig von der ursprünglich eingesetzten Menge Stabilisator ist. Anschließend nimmt die hydrodynamische Schichtdicke mit der Abhängigkeit  $\delta \propto c_{\text{NaCl}}^{-0.1}$  oder  $c_{\text{NaCl}}^{-0.2}$  bis zur Konzentration  $c_2$  ab. Dieser Bereich erstreckt sich über mehr als zwei Zehnerpotenzen der Salzkonzentration und ist zu höheren Salzkonzentrationen hin verschoben, je mehr Stabilisator sich im System befindet. Danach steigt der Radius rapide an. Gleichzeitig nimmt die Breite

**Tab. 5.8:** Einfluß von Fremdsalz auf die hydrodynamische Hülle von *haarigen* Latizes (stabilisiert mit 1H100),  $c_1$  Beginn und  $c_2$  Ende der Radienabnahme,  $\delta_{\min}$  = minimaler Radienunterschied nach Salzzugabe,  $K$  = Exponent nach PINCUS.

Latex	S (1H100) [%]	$c_1$ [M NaCl]	$c_2$ [M NaCl]	$\delta_{\min}$ [nm]	$A_T$ [nm <sup>2</sup> ]	$N_p$	$K$
LA 41	0.990	0.0010	0.18	44.1	224	947	-0.0992
LA 42	2.51	0.0026	0.35	44.5	133	825	-0.0950
LA 43	4.97	0.0036	0.62	26.8	87	772	-0.196
LA 43C	4.99	0.0023	0.41	23.6	99	578	-0.185
LA 43KPS	5.02	0.00063	0.56	27.6	80	1 322	-0.109

der Radienverteilung zu. LA 41 mit der geringsten Konzentration an 1H100 flockt zwar makroskopisch in 1 M NaCl nicht aus, in der Lichtstreuung sind aber bereits Aggregate zu sehen. In 3 M NaCl koaguliert LA 41 vollständig. LA 43 mit 5 % Stabilisator zeigt in der Lichtstreuung in 3 M NaCl kleinere Aggregate, ist aber über Monate makroskopisch stabil. Auch der Latex LA 43KPS, der mit KPS statt mit PEGA 200 initiiert wurde, verhält sich ähnlich wie LA 43 und flockt in 3 M NaCl makroskopisch nicht aus.

Die kritischen Salzkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  korrelieren mit der Fläche  $A_T$ , die durch ein Stabilisatormolekül besetzt wird (Abb. 5.11). Je größer die Fläche  $A_T$  ist, die durch ein Stabilisatormolekül 1H100 stabilisiert werden muß, desto früher (d. h. bei niedrigerer Salzkonzentration) reagiert das System mit Radienabnahme ( $c_1$ ) und Aggregation ( $c_2$ ).



**Abb. 5.11:** Einfluß von NaCl bei mit 1H100-stabilisierten Latexteilchen, initiiert mit PEGA 200: kritische Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ ,  $A_T$  Fläche, die durch ein Stabilisatormolekül besetzt wird.

**Tab. 5.9:** Einfluß von Fremdsalz auf die hydrodynamische Hülle bei mit 1H52, 15H90, PSS 3 und SDS stabilisierten Teilchen.

Latex	Stab.	S [%]	d (DLS, US) [nm]	d (TEM) [nm]	$\delta$ [nm]	$c_2$ [M NaCl]
LA 29	1H52	0.100	70.1 / 0.36	52.7 / 0.21	8.7	0.01
LA 45	PSS 3	0.100	72.3 / 0.21	67.1 / 0.17	2.6	0.01
LA 46	15H90	0.102	91.6 / 0.22	72.5 / 0.16	9.6	0.01
LA 47	SDS	0.021	221.6 / 0.086	206.6 / 0.073	7.5	0.02
LA 48	SDS	0.101	67.3 / 0.13	55.1 / 0.21	6.1	0.04

Der Vergleich von SDS, PSS 3, 1H52 und 15H90 stabilisierten Teilchen (Abb. 5.10 und Tab. 5.9) zeigt, daß die Änderung der hydrodynamischen Schicht durch Salzzusätze bei 1H100-stabilisierten Teilchen nicht allein durch Elektrostatik erklärbar ist. Die Abnahme des hydrodynamischen Radius ist bei Zugabe von Salz im Fall von SDS-stabilisierten Teilchen nur sehr gering. ZHAO und BROWN [209] finden bei elektrostatisch stabilisierten Teilchen eine ähnlich geringe Radienabnahme ( $< 10$  nm). Bei elektrosterisch stabilisierten Teilchen fällt die Radienabnahme bei ZHAO und BROWN um ca. 15 nm ab. Die Radienabnahme bzw. die Abnahme der hydrodynamischen Schichtdicke  $\delta$  bei Latizes, die mit 1H100 stabilisiert sind, kann mit einer Konformationsänderung der Polyelektrolytketten bei Zugabe von Salz erklärt werden und ist somit typisch für elektrosterisch stabilisierte Teilchen.

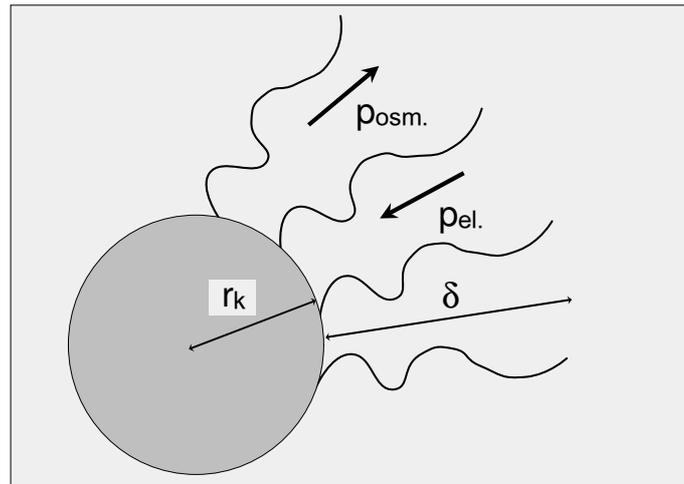
PINCUS [25] und ZHULINA et al. [203] beschäftigten sich theoretisch mit Teilchensystemen, die auf ihrer Oberfläche lange Polyelektrolytketten besitzen, sogenannte *spherical polyelectrolyte brushes*.

### Theorie von Pincus

PINCUS [25] leitet ein Skalengesetz ab, das die Abhängigkeit der hydrodynamischen Schichtdicke kleiner Teilchen mit langen Polyelektrolytketten auf ihrer Oberfläche von der Salzkonzentration beschreibt. Mit den Annahmen, daß der Teilchendurchmesser wesentlich kleiner ist als die hydrodynamische Schichtdicke (Korona) und daß der Abstand der Teilchen klein ist (d. h. ähnlich groß wie die hydrodynamische Schichtdicke  $\delta$ ), macht PINCUS zwei Kräfte für die Gleichgewichtskonformation der Polyelektrolytketten in Wasser verantwortlich (Abb. 5.12).

Eine elastische Kraft wirkt der Streckung der Polyelektrolytkette entgegen und wird durch den elastischen Druck  $p_{el}$  beschrieben:

$$p_{el} \propto k_{el} \cdot \delta \cdot N_p \frac{1}{4\pi\delta^2} \quad (5.2)$$



**Abb. 5.12:** Beiträge nach PINCUS, die die Konformation der Polyelektrolytkette auf der Teilchenoberfläche bestimmen: der elastische Beitrag  $p_{el}$  wirkt der Streckung entgegen, der osmotische Beitrag  $p_{osm}$  wirkt streckend.

mit der Anzahl der Polyelektrolytketten pro Teilchen  $N_p$ , und der elastischen Konstanten  $k_{el} = T/(Na^2)$ ,  $T$  = Temperatur,  $N$  = Polymerisationsgrad der Polyelektrolytkette,  $a$  = charakteristische Monomerdimension. Eine osmotische Kraft sorgt für die Streckung der Polyelektrolyte, die durch den osmotischen Druck  $p_{osm}$  ausgedrückt wird:

$$p_{osm} \propto \frac{1}{2}c^2 \cdot T \frac{1}{c_s} \quad (5.3)$$

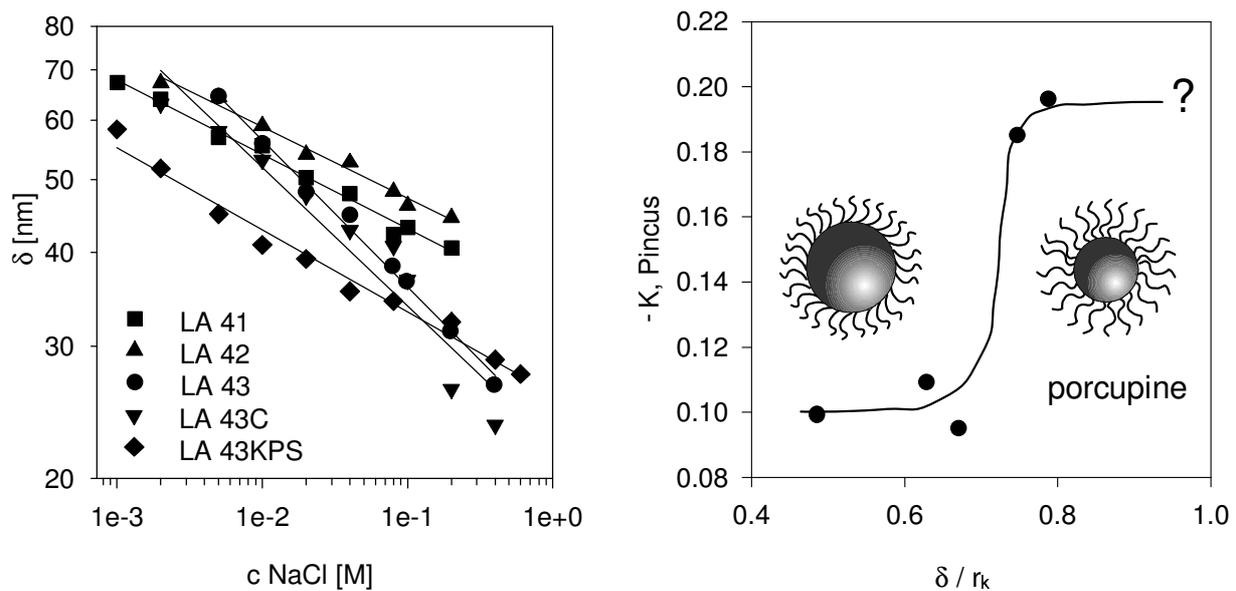
mit der Polyelektrolytkonzentration  $c = (N \cdot N_p)/(\frac{4}{3}\pi\delta^3)$  und der Salzkonzentration  $c_s$ . Im Gleichgewicht stellt sich in Abhängigkeit von der Salzkonzentration eine bestimmte Konformation der Polyelektrolytkette und damit eine hydrodynamische Schichtdicke ein:

$$\delta \propto \left( \frac{N_p}{c_s \cdot a^3} \right)^{1/5}, \quad (5.4)$$

zusammengefaßt ergibt sich:

$$\delta \propto c_s^K \quad \text{mit} \quad K = -1/5. \quad (5.5)$$

In Abb. 5.13 (links) sind die hydrodynamischen Schichtdicken  $\delta$  der Latizes LA 41, LA 42, LA 43, LA 43C und LA 43KPS nach dem Skalengesetz von PINCUS in Abhängigkeit von der Salzkonzentration dargestellt. Die Steigungen nach dem Skalengesetz von PINCUS  $K$  betragen  $-0.1$  oder  $-0.2$  (Tab. 5.8). Bei den Teilchen, bei welchen eine Steigung von  $K = -0.2$  ermittelt wird (LA 43 und LA 43C), ist das Verhältnis der hydrodynamischen Schichtdicke zum Kernradius ( $\delta/r_k$ ) größer als 0.7. Die PINCUS-Annahmen scheinen gerade noch gültig zu sein. PINCUS bezeichnet solche Teilchen als *porcupines* (Stachelschweine).



**Abb. 5.13:** Links: hydrodynamische Schichtdicken  $\delta$  in Abhängigkeit von Fremdsalz nach PINCUS, rechts: vermuteter Übergang bei  $\delta/r_k > 0.7$ , die PINCUS-Annahmen sind dann gültig.

Bei LA 41, LA 42, LA 43KPS ist die hydrodynamische Schichtdicke im Verhältnis zum Kernradius kleiner als 0.7, und die PINCUS-Annahmen scheinen nicht mehr zu gelten (Abb. 5.13, rechts). Es deutet sich ein relativ scharfer Übergang bei  $\delta/r_k \sim 0.7$  an. Bei einem Verhältnis von  $\delta/r_k > 0.7$  ist das Skalengesetz von PINCUS gültig.

Die Dichten der Polyelektrolytketten auf der Teilchenoberfläche von LA 43 und LA 43KPS, ausgedrückt durch  $A_T$  sind sehr ähnlich (Tab. 5.8). Beide Latizes unterscheiden sich also nur im Verhältnis  $\delta/r_k$ . Die unterschiedliche Steigung  $K$  bei den hier diskutierten elektrosterisch stabilisierten Teilchen lässt sich damit allein auf das Verhältnis  $\delta/r_k$  zurückführen. Es stellt sich die Frage, wie sich ein Teilchen mit noch längeren Polyelektrolytketten ( $\delta/r_k > 0.8$ ) bzgl. Salzgehalt verhält, um einen solchen Übergang endgültig zu bestätigen.

Die Steigung  $K$  stellt die Komprimierbarkeit (*Weichheit*) der hydrodynamischen Hülle dar. Ist der Betrag von  $K$  groß, reagiert die Hülle stark auf Salz und die Hülle verhält sich *weich*. Dies ist bei kleinen Teilchen mit großen hydrodynamischen Schichtdicken, also den Fällen, in denen die PINCUS-Annahmen gültig sind, gegeben. Eine theoretische Begründung, warum die Steigung in den anderen Fällen, bei denen die PINCUS-Annahmen nicht mehr gültig sind, flacher verläuft, die Hülle sich also härter verhält, gibt es bisher noch nicht. Ein direkter Vergleich zwischen LA 41 ( $\delta/r_k < 0.7$ ) und LA 43 ( $\delta/r_k > 0.7$ ) wird auch deshalb erschwert, weil sich die Dichte der Polyelektrolytketten auf der Teilchenoberfläche unterscheidet. Aber der Vergleich von LA 43 und LA 43KPS mit ähnlichen

Dichten der Polyelektrolyte auf der Teilchenoberfläche aber unterschiedlichen Werten für  $K$  deutet an, daß das Verhältnis  $\delta/r_k$  eine entscheidende Rolle spielen muß.

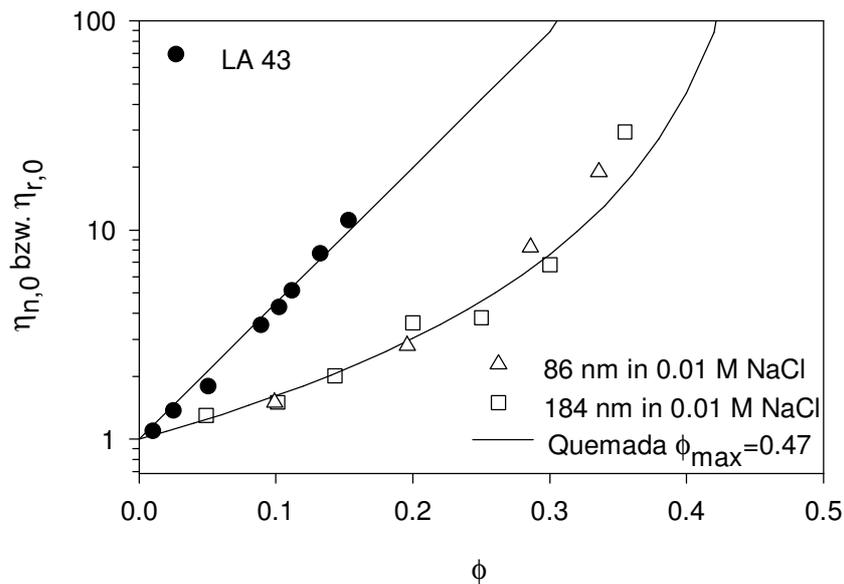
### Vergleich mit Leemans Teilchen

Im Unterschied zu 1H52-stabilisierten Latizes sind die mit 1H100-stabilisierten Teilchen sehr salzstabil. Eine hohe Salzstabilität finden auch LEEMANS et al. [146] bei Latizes, die mit Poly(alkyl-methacrylat-*b*-sulfoniertem glycidylmethacrylat) als Post-Stabilisator und Stabilisator in der Emulsionspolymerisation hergestellt wurden. Diese Stabilisatoren sind dem 1H100 sehr ähnlich. Der hydrophobe Block hat allerdings eine hohe Glasübergangstemperatur und der hydrophile Block besitzt nur 40 bis 60 Monomereinheiten, aber zusätzlich zu den Sulfonsäuregruppen genausoviel Hydroxylgruppen. Die kritische Koagulationskonzentration mit KCl beträgt bei diesen Latizes (92 nm) 1.2 M. LEEMANS et al. gaben keine Begründung dafür. Aus der jetzigen Sicht kann eine Begründung gegeben werden. Diese unterscheidet sich von der für 1H100. Nach der Salzzugabe können die abgeschirmten Polyelektrolyte von LEEMANS et al. mit ihren Hydroxylgruppen ähnlich wie nichtionische wasserlösliche Blöcke weiterhin als sterische Stabilisatoren agieren. LEEMANS et al. machten keine Angaben über die Änderung der Konformation der Polyelektrolyte nach der Salzzugabe. Für die zusätzliche Stabilisierung durch die Hydroxylgruppen spricht das Verhalten der mit Blockcopolymer 15H90 stabilisierten Latizes.

15H90 besitzt einen wesentlich kürzeren hydrophilen Block als 1H100 (136 Monomereinheiten, Konturlänge: 36 nm) und ist bzgl. der Blocklängen dem Blockcopolymer von LEEMANS et al. ähnlicher. Die Teilchen werden mit einem Stabilisatorgehalt von  $S = 1\%$  erheblich kleiner (DLS: 91.6 nm,  $\sigma = 0.22$ , TEM: 72.5 nm,  $\sigma = 0.16$ ) als mit 1H100. Der Koagulatgehalt beträgt nur 9.3%. Die so hergestellten Teilchen sind empfindlich gegen Salz und koagulieren bereits in 0.04 M NaCl vollständig (Abb. 5.10). 15H90 ist zwar ein effektiverer Stabilisator in der Polymerisation als 1H100, bietet aber keine gute Stabilisierung der Teilchen gegen Salzzusätze. Daraus wird klar, daß die guten Stabilisierungseigenschaften gegen Salzzusätze der mit 1H100 hergestellten Teilchen mit der Länge des hydrophilen Blocks zu tun haben müssen und mit der Eigenschaft, daß die große hydrodynamische Schicht stark komprimierbar ist. Es handelt sich hierbei um eine elektrosterische Stabilisierung, die nicht nur elektrostatisch, sondern auch entropisch wirkt. Da die hydrophilen Blöcke bei LEEMANS et al. nur zwischen 40 und 60 Monomereinheiten kurz sind (Konturlänge ca. 15 nm) und damit die hydrodynamische Schichtdicke relativ klein sein muß, ist anzunehmen, daß die hohe Salzstabilität durch die zusätzlich vorhandenen Hydroxylgruppen hervorgerufen wird.

### 5.3.3 Rheologisches Verhalten

Teilchen, die gestreckte Polyelektrolyte auf ihrer Oberfläche besitzen, müßten sich charakteristisch in ihren makroskopischen, also z. B. rheologischen Eigenschaften von anderen Teilchen unterscheiden. Mit einem Kegel-Platte-Rheometer wurde die Viskosität von LA 43 in Abhängigkeit vom Volumenbruch bestimmt (Abb. 5.14). Die Viskosität ist wie in Kapitel 5.2.3 bzgl. der Konzentration einer reinen 1H100 Lösung beim entsprechenden Volumenbruch normiert (Gl. 5.1).

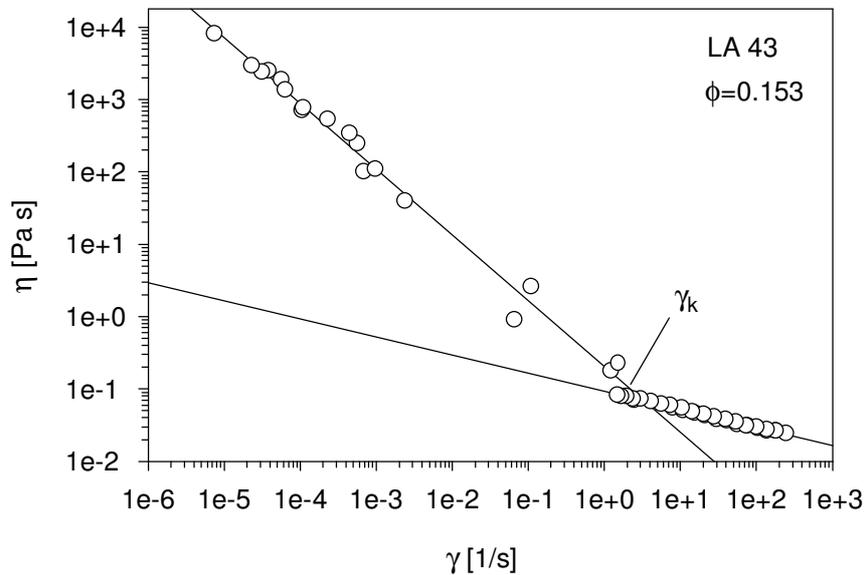


**Abb. 5.14:** Normierte bzw. relative Nullscherviskosität von Latex LA 43 mit 1H100 als Stabilisator bei verschiedenen Volumenbrüchen, zum Vergleich zwei elektrostatisch stabilisierte Latizes mit einem Durchmesser von 86 nm und 164 nm in 0.01 M NaCl.

Bis zu einem Volumenbruch  $\phi = 0.15$  zeigt der Latex LA 43 ein stark abweichendes Verhalten von monodispersen, elektrostatisch stabilisierten Teilchen. Zum Vergleich ist die relative Viskosität zweier monodisperser, elektrostatisch stabilisierter Latizes mit 86 nm und 184 nm Durchmesser in Abb. 5.14 eingezeichnet und mit der QUEMADA-Gleichung (Gl. 2.27) mit  $\phi_{\max} = 0.47$  angefitet.  $\phi_{\max}$  liegt nicht zwischen den üblichen Werten von  $\text{rcp}$  (0.634) und  $\text{hdp}$  (0.74), weil hier kein effektiver Volumenbruch berücksichtigt worden ist. Die normierte Viskosität des mit 1H100-stabilisierten Latex ist wesentlich größer als die der beiden elektrostatisch stabilisierten Latizes. Außerdem ist der Verlauf anders und läßt sich nicht mit QUEMADA beschreiben. Die höhere Viskosität kann nicht nur allein damit zusammenhängen, daß kein Fremdsalz im System ist. Die Gegenionenkonzentration des Stabilisators 1H100 entspricht einer 0.066 M Salzlösung.

Betrachtet man die Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, fällt auf, daß bei den höheren Konzentrationen ein ungewöhnliches Verhalten bei niedrigen Schergeschwindigkeiten zusätzlich auftritt. In Abb. 5.15 ist der Verlauf exemplarisch für LA 43 bei  $\phi = 0.153$  dargestellt. Bei niedrigen Schubspannungen bzw. niedrigen Schergeschwindigkeiten ist die Viskosität sehr hoch. Sie nimmt mit zunehmender Schergeschwindigkeit bis zu einer kritischen Schergeschwindigkeit  $\gamma_k$  ab. Danach verhält sich der Latex wie ein elektrostatischer Latex mit Scherverdünnung und Grenzviskositäten  $\eta_0$  (bei  $\gamma_k$ ) und  $\eta_\infty$ . Die kritische Schergeschwindigkeit  $\gamma_k$  kann nur bei den Volumenbrüchen 0.133 und größer gemessen werden (Tab. 5.10). Sie ist sehr niedrig und liegt bei ca.  $1 \text{ s}^{-1}$ . Es kann ein kritischer Volumenbruch  $\phi_k$  bestimmt werden, bei welchem die kritische Schergeschwindigkeit zum ersten Mal auftritt:

$$\phi_k = 0.123 \pm 0.01 \quad (5.6)$$



**Abb. 5.15:** Viskosität von Latex LA 43 mit 1H100 als Stabilisator bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten, kritische Schergeschwindigkeit  $\gamma_k$  (aufwärts und abwärts).

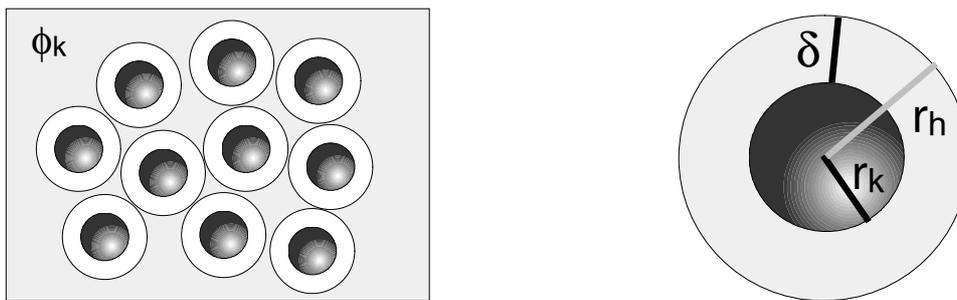
**Tab. 5.10:** Kritische Schergeschwindigkeiten bei größeren Volumenbrüchen von LA 43.

$\phi$ LA 43	$\gamma_k$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
0.153	3.3
0.133	1.5
0.112	–
0.103	–

Nimmt man an, daß bei diesem kritischen Volumenbruch die Polyelektrolytketten gerade in Wechselwirkung treten und somit eine dichte oder dichteste Packung mit ihrem effektiven (hydrodynamischen) Volumen bilden, kann man den hydrodynamischen Radius berechnen (Abb. 5.16):

$$r_h = \left( \frac{\phi_{\text{rcp, hdp}}}{\phi_k} \right)^{1/3}. \quad (5.7)$$

Mit dem bekannten Kernradius (TEM) und dem hydrodynamischen Radius aus den Viskositätsuntersuchungen erhält man die Schichtdicke  $\delta$  (Tab. 5.11). Die berechnete Schichtdicke liegt zwischen 54 und 60 nm je nach angenommener maximaler Packung (*random closed packing*, rcp, bzw. hexagonal oder kubisch dichteste Packung, hdp, kdp). Die Schichtdicke stimmt gut mit der mikroskopisch erhaltenen Schichtdicke aus dynamischer Lichtstreuung und TEM für LA 43 (57.8 nm) überein. Die mikroskopisch gefundene Eigenschaft, nämlich eine dicke hydrodynamische Polyelektrolythülle, spiegelt sich auch bei 1H100-stabilisierten Teilchen im makroskopischen Verhalten wider.



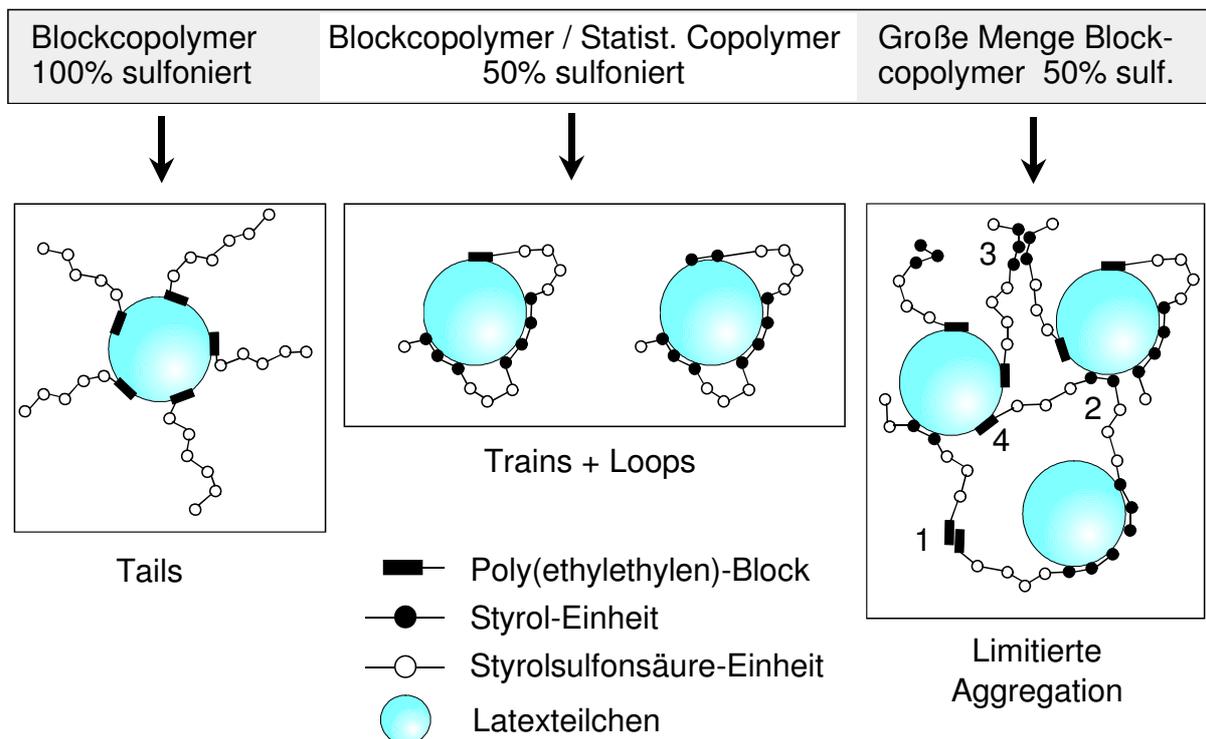
**Abb. 5.16:** Veranschaulichung des hydrodynamischen Volumens einer dichten Packung beim kritischen Volumen, die hydrodynamischen Hüllen berühren sich gerade. Hydrodynamische Schichtdicke  $\delta$ , Kernradius  $r_k$  (TEM), hydrodynamischer Radius  $r_h$  (DLS).

**Tab. 5.11:** Berechnung der hydrodynamischen Schichtdicke  $\delta$  aus Viskositätsuntersuchungen bei Annahme unterschiedlicher Packungen.

Packung	$\phi_{\text{max}}$	$r_h$ [nm]	$r_k$ [nm]	$\delta$ [nm]
hdp, kdp	0.74	$133 \pm 4$	73	$60 \pm 4$
rcp	0.634	$127 \pm 4$	73	$54 \pm 4$

## 5.4 Molekulares Modell elektrosterisch stabilisierter Teilchen

Alle Einzelergebnisse ergeben ein genaues molekulares Bild von Teilchensystemen, die mit 1H52 und 1H100 stabilisiert sind. Weitere Stabilisatoren werden in die Modellvorstellung mit einbezogen. Abb. 5.17 zeigt die Vorstellung des Adsorptionsverhaltens der Polyelektrolyt-Copolymere und Blockcopolymer und des Aggregationsverhaltens der elektrosterisch stabilisierten Teilchen.



**Abb. 5.17:** Modellvorstellung des Adsorptionsverhaltens der Polyelektrolyt-Copolymere und Blockcopolymer und des Aggregationsverhaltens elektrosterisch stabilisierter Teilchen. 1 – 4 sind verschiedene Typen von Adsorptionen.

Das Blockcopolymer 1H100 besitzt als einzigen hydrophoben Bereich einen kurzen Polyethylethylen-Block. Damit adsorbiert das Blockcopolymer auf der Teilchenoberfläche. Die 113 nm lange Polyelektrolytkette liegt gestreckt als *tail* oder *hair* in der wässrigen Lösung vor. Die große hydrodynamische Schicht ist beweglich und weich. Salz hat Einfluß auf die Konformation der Polyelektrolytketten in der Schicht und verkleinert die hydrodynamische Schicht. Erst bei großen Salzkonzentrationen ( $> 3 \text{ M NaCl}$ ) tritt Koagulation ein. Die elektrosterische Stabilisierung der Teilchen ist durch entropische und elektrostatische Beiträge gekennzeichnet.

Besitzt das Polyelektrolyt-Blockcopolymer wie 1H52 zusätzliche hydrophobe Bereiche, kann das Polymer mehr als einmal auf der Teilchenoberfläche adsorbieren. Es adsorbiert in Form von *trains* und *loops* und ist damit ein wesentlich effektiverer Stabilisator während der Emulsionspolymerisation, weil eine größere Fläche auf der Teilchenoberfläche belegt und stabilisiert werden kann. Die hydrodynamische Schicht ist klein, weil die Polyelektrolytkette flach mit den hydrophoben Bereichen auf der Teilchenoberfläche anliegt. Deshalb ist das System empfindlich gegen Salzzusatz nach der Polymerisation. Geringe Mengen Salz reichen aus, um die Konformation der wenigen stabilisierenden Ketten zu verändern. Dabei werden die Ladungen so stark abgeschirmt, daß keine effektive Stabilisierung mehr möglich ist, und es kommt zur Koagulation der Teilchen. Im Unterschied zum 1H100 überwiegt in diesem Fall die elektrostatische Stabilisierung, weil keine langen freien Ketten für einen Entropiebeitrag zur Verfügung stehen.

Stabilisatoren, die keinen hydrophoben PEE-Block besitzen, sondern nur aus 50%ig sulfoniertem Polystyrol bestehen (PSS 3), verhalten sich bei niedrigen Stabilisatorkonzentrationen (1 %) wie 1H52. Sowohl während als auch nach der Synthese sind bzgl. Teilchengröße, Koagulatverhalten, Salz- und Zeitstabilität keine Unterschiede festzustellen. Der hydrophobe PEE-Block hat keinen zusätzlichen Einfluß. Er verhält sich wie ein hydrophober Polystyrolbereich. Dies ändert sich, wenn man die Konzentration des Stabilisators erhöht. Teilchen, die mit 1H52 stabilisiert sind, zeigen *limitierte Aggregation*, Teilchen mit 50%ig sulfonierten Polystyrolen zeigen diese nicht. Der Befund macht deutlich, daß vor allem die hydrophoben PEE-Blöcke für die limitierte Aggregation verantwortlich sind (Abb. 5.17 Adsorption 1 und 4) und nicht PS-PS- (Adsorption 3) oder PS-Teilchen-Wechselwirkungen (Adsorption 2). Da die Aggregate mit Ultraschall aufgelöst werden können, bedeutet dies, daß die Wechselwirkungen (1 und 4) nicht sehr stark sein können. Dies wirkt sich bei rheologischen Messungen als reversible Scherverdünnung aus.

Die hier gefundene limitierte Aggregation ist vergleichbar mit der begrenzten Brückenflockung (*bridging*) oder der *assoziativen Verdickung*. Diese Aggregation führt nicht zur Koagulation des Systems, vielmehr finden solche Verdicker Anwendung als Additive zur besseren Filmbildung [17], (S. 457). Hydrophob endgruppenmodifizierte Polyethylenoxide zeigen bei höheren Molekulargewichten und ab einer kritischen Konzentration ein ähnliches Aggregationsverhalten [204]. Hydrophob modifizierte Ethylenoxidurethane (HEUR) sind Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [17] (S. 458). OTSUBO [205] beschreibt die Bedingungen für reversibles und irreversibles bridging und die Auswirkungen bei rheologischen Untersuchungen. Die Teilchen müssen klein im Verhältnis zur brückenbildenden Kette sein, die hydrophobe Wechselwirkung darf nicht zu groß sein, und es muß eine Überlappungskonzentration überschritten werden. Diese Bedingungen sind in dem hier diskutierten Fall mit 1H52 gegeben. Die Stabilisatormoleküle adsorbieren interpartikulär und bilden mit den Teilchen ein dreidimensionales Netzwerk. Der Latex LA 40

mit  $S = 10\%$  1H52 verhält sich gelartig. Mit 1H52 liegt also ein Stabilisator und Verdicker in einem Molekül zugleich vor.

Mit den Annahmen, daß sich alle Stabilisatormoleküle auf der Grenzfläche befinden (vgl. 4.4) und die Teilchen monodispers sind, lassen sich Aussagen über die Konformation der Polyelektrolyt-Blockcopolymerer 1H52 und 1H100 auf der Teilchenoberfläche machen, und das molekulare Bild läßt sich vervollständigen (Tab. 5.12).

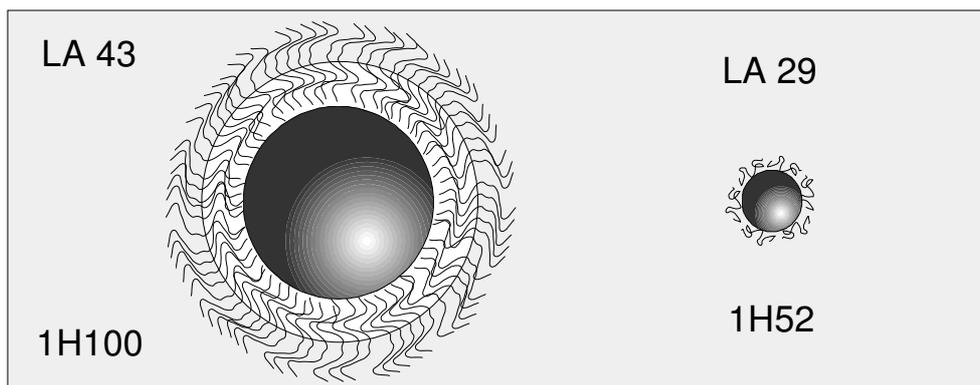
**Tab. 5.12:** Daten für molekulares Bild von Latex LA 29 (1H52) und LA 43 (1H100).

Latex	$r_{h,max}$ [nm]	$r_{h,min}$	$r_k$ [nm]	$\delta_{max}$ [nm]	$N_P$	$A_T$ [nm <sup>2</sup> ]	$CL_S$ [nm]
LA 29	37.7	–	26.4	11.3	8	1 150	113
LA 43	131	100	73.1	57.9	772	87	113

Die Konturlänge  $CL_S$  von 1H100 beträgt 113 nm. Die maximale Schichtdicke  $\delta$  (ohne Salzzusatz) beträgt 58 nm. Der Polyelektrolytblock ragt also mit der Hälfte seiner Konturlänge in die Lösung hinein und ist damit sehr gestreckt (*hairy particles*). In der Annahme, daß die Änderung des hydrodynamischen Radius ausschließlich auf Konformationsänderungen bei Fremdsalzzugabe beruht, kann sich der Polyelektrolytblock bei Salzzugabe nochmals um 50% auf eine durchschnittliche Länge von 27 nm *zusammenknäulen*, ohne seine Stabilisierungseigenschaften zu verlieren. Auf einem Teilchen (LA 43) befinden sich durchschnittlich 772 Polyelektrolyt-Blockcopolymerer. Jedes einzelne stabilisiert eine Fläche von 87 nm<sup>2</sup>, das entspricht einer Fläche von ca. 9·9 nm<sup>2</sup>. Die Polyelektrolytblöcke sitzen also relativ dicht beieinander im Vergleich zu 1H52-stabilisierten Teilchen (LA 29). Abb. 5.18 gibt einen maßstabgerechten Eindruck von Teilchengröße, Schichtdicke und Dichteverteilung der Polyelektrolytblöcke. Die Tatsache, daß die Ladungsdichte auf einem Teilchen ansteigt, je kleiner die Teilchen sind, ist ein weiterer Grund, warum 1H100 schlechter in der Polymerisation stabilisiert als 1H52. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen minimaler Teilchengröße und minimaler Ladungsdichte ein. Dieses Gleichgewicht ist von der Stabilisatormenge abhängig.

Teilchen, die mit 1H52 stabilisiert sind (LA 29), sind wesentlich kleiner als die mit 1H100. Nur 8 Polyelektrolyt-Blockcopolymerer stabilisieren ein Teilchen, und jedes belegt eine Fläche von 1150 nm<sup>2</sup> (ca. 34·34 nm<sup>2</sup>). 1H52 ist deshalb während der Emulsionspolymerisation wesentlich effektiver. Die relative Größe zu LA 43, die Dichte der Verteilung und die Schichtdicke sind maßstabgerecht in Abb. 5.18 dargestellt.

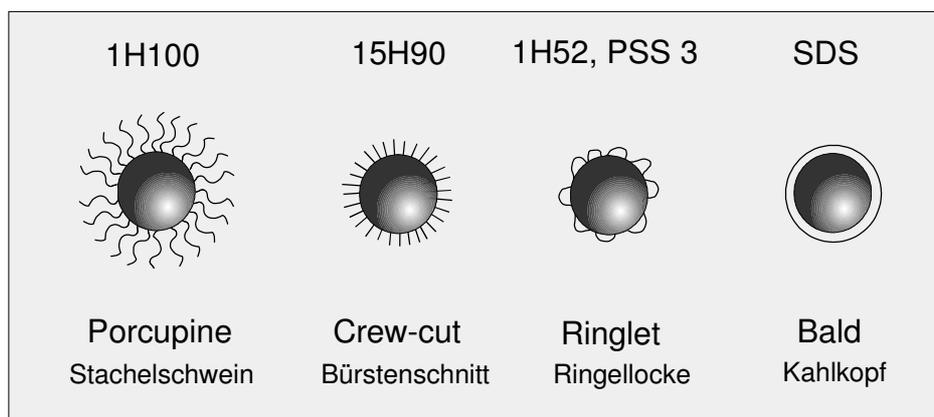
*Hairy particles* sind Forschungsobjekte auch anderer wissenschaftlicher Gruppen [203, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213]. Doch die hier vorgestellten Teilchen mit einem Durchmesser von 150 nm sind durch ihre Größe und große hydrodynamische Schicht,



**Abb. 5.18:** Maßstabgerechtes molekulares Bild von Teilchen, die mit 1H52 und 1H100 stabilisiert sind (4 mm entsprechen 60 nm). Der innere weiße Kreis (links) deutet die maximale Kompression bei Salzzugabe an.

die so groß ist wie die Teilchen selbst, bisher einzigartig. Andere Monomere wie Methylmethacrylat und Butylmethacrylat lassen sich mit 1H100 und 1H52 mit gleichem Erfolg polymerisieren.

Elektrosterisch stabilisierte Teilchen, die mit Polyelektrolyt-Copolymeren oder Polyelektrolyt-Blockcopolymeren hergestellt wurden, zeigen eine Vielfalt von *Dekorationsmöglichkeiten* der Teilchenoberflächen. Charakteristische Exemplare sind in Abb. 5.19 zusammengestellt: *porcupines*, *crew-cut*, *ringlet*, *bald*. Nur die *porcupines* sind jedoch im Sinne der Definition von Abb. 2.1 elektrosterisch stabilisierte Teilchen. Durch molekulares Design polymerer Stabilisatoren können die Teilcheneigenschaften und damit auch die makroskopischen Eigenschaften von Polymerdispersionen gezielt gesteuert werden.



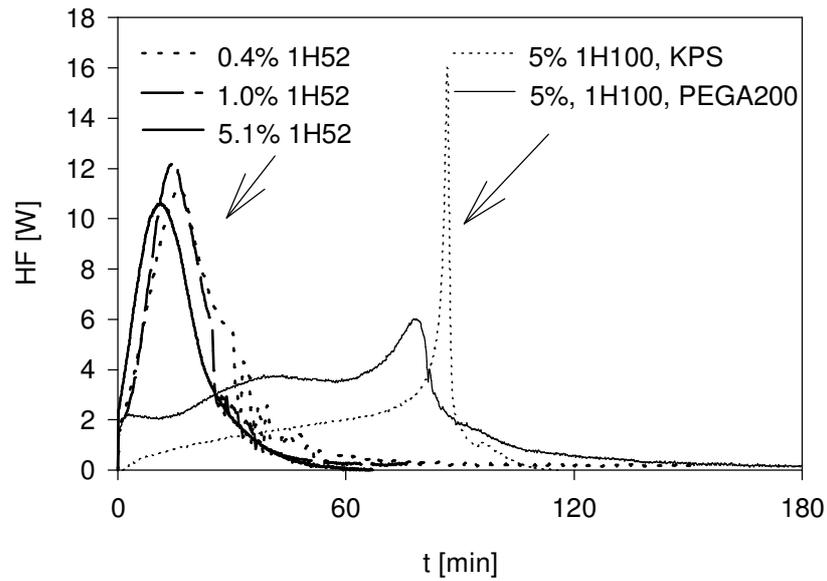
**Abb. 5.19:** Verschiedene *Exemplare* elektrosterisch stabilisierter Teilchen ohne Berücksichtigung der Methode der Kopplung an die Teilchen.

## 5.5 Bemerkungen zur Teilchenbildung und zum Teilchenwachstum

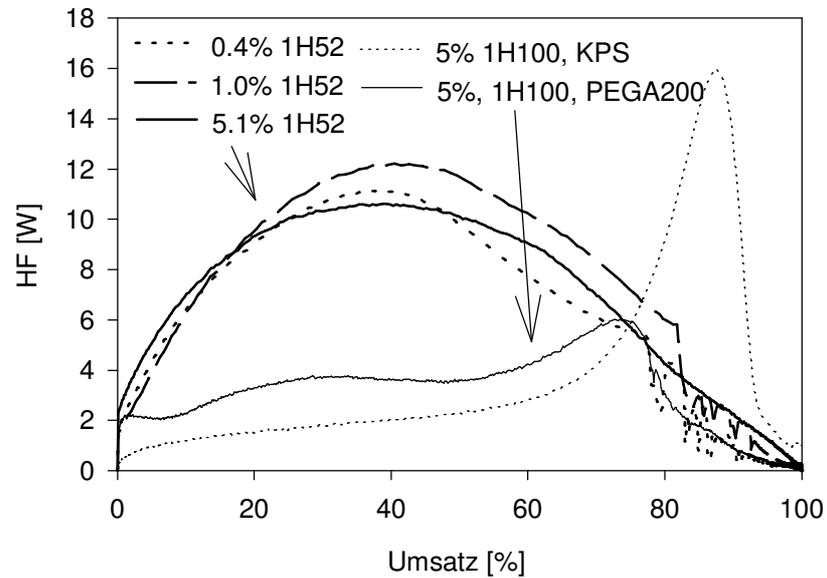
Anhand von Daten aus Kalorimeterexperimenten mit 1H52 und 1H100 als Stabilisatoren und GPC-Daten werden Details zur Teilchenbildung und zum Teilchenwachstum erörtert. Abb. 5.20 zeigt die Wärmefluß-Zeit-Kurven von Emulsionspolymerisationen mit verschiedenen Mengen des Stabilisators 1H52. Zusätzlich sind zwei Polymerisationen mit 1H100 mit verschiedener Initiierung (PEGA 200 bzw. KPS) enthalten. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Umsatz-Profile von Polymerisationen mit verschiedenen Mengen 1H52 unterscheiden sich kaum voneinander, obwohl der Stabilisatorgehalt von 0.4 bis 5 % variiert (Abb. 5.21). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt sofort nach Beginn der Initiierung bis zu einem Maximum an. Das kann mit der schnellen Nukleierung zusammenhängen, wie es in 4.1.1 diskutiert wurde. Danach fällt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Die eigentliche Phase II der Emulsionspolymerisation ist praktisch nicht vorhanden. Die Reaktion ist nach 60 Minuten beendet. Bei einem Umsatz von ca. 40 % erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Bei genauerer Betrachtung erkennt man eine leichte Beschleunigung der Reaktion mit zunehmendem Stabilisatorgehalt. Die ähnlichen Reaktionsprofile bei verschiedenen Mengen 1H52 stehen im Gegensatz zu den mit niedermolekularem SDS durchgeführten Polymerisationen. Dort unterscheiden sich die Reaktionsprofile in Abhängigkeit von der Stabilisatormenge stärker [214].

Im Gegensatz zu 1H52 verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei Polymerisationen mit 1H100 anders. Die Reaktionszeiten sind ungefähr doppelt so lang. Die Reaktion startet direkt nach der Initiierung. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt für 10 Minuten auf einem niedrigen Level konstant, steigt dann an und bleibt wieder konstant. Die Polymerisation endet mit einem Geleffekt. Der prinzipielle Verlauf bei der Initiierung mit KPS ist ähnlich wie mit PEGA 200. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei der Initiierung mit KPS im Gegensatz zu PEGA 200 nur langsam an. Die KPS-Oligoradikale können wegen ihrer zusätzlichen elektrostatischen abstoßenden Wechselwirkung durch die Sulfatgruppen nicht so schnell nukleieren wie die nichtionischen PEGA 200-Oligoradikale [61]. Bei der Initiierung mit KPS gibt es kein zweites Plateau und einen sehr scharfen Gelpeak, der etwas später eintritt als bei Initiierung mit PEGA 200.

Es können verschiedene Möglichkeiten für die langen Reaktionszeiten bei 1H100 diskutiert werden. Eine Ursache ist die Teilchenzahl. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der mittleren Radikalzahl und von der Teilchenzahl ab (Gl. 2.9 und Gl. 2.10). Nimmt die Teilchengröße zu, nimmt auch die mittlere Radikalzahl im Teilchen zu. Das führt zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Gleichzeitig nimmt die Teilchenzahl ab, was zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Man kann davon ausgehen, daß Radikale im



**Abb. 5.20:** Wärmefluß-Zeit-Kurven der Emulsionspolymerisationen mit Stabilisatoren 1H52 (verschiedenen Mengen) und 1H100 (Initiierung durch PEGA 200 bzw. KPS). HF = Wärmefluß.



**Abb. 5.21:** Wärmefluß-Umsatz-Profile von 1H52 bei verschiedenen Mengen und 1H100 bei Initiierung mit PEGA 200 und KPS.

Überschuß vorhanden sind, weil die Halbwertszeit des PEGA 200 bei 82 °C (kleiner 2 h) kurz und die Initiatormenge relativ groß ist. Die mittlere Radikalzahl im Teilchen ist vermutlich größer als 0.5 und hat einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit

als die Teilchenzahl. Damit ist die Teilchenzahl maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Fall von 1H100 sind die Teilchen größer als bei 1H52. Damit ist die Teilchenzahl wesentlich kleiner als bei 1H52-stabilisierten Teilchen. Da mehr Reaktionsorte vorhanden sind, ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1H52-stabilisierten Teilchen größer. Die 1H52-stabilisierten Teilchen sind kleiner, weil 1H52 ein besserer Stabilisator während der Polymerisation ist und eine größere Fläche auf einem Teilchen belegen kann. Damit nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Effektivität des Stabilisators zu. Das bestätigen kalorimetrische Untersuchungen mit anderen Tensiden [214].

Eine weitere Ursache für die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit bei 1H100-stabilisierten Teilchen könnte die dicke hydrodynamische Schicht sein. Diese Schicht ist sehr beweglich und negativ geladen. Zwei Einfüsse sind denkbar, die verhindern, daß Radikale weniger leicht in das Teilchen eindringen können und die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen. Erstens ist das Radikal des PEGA 200 sterisch anspruchsvoll und könnte durch sterische Wechselwirkung der hydrodynamischen Schicht um die Teilchen gehemmt sein, in das Teilchen einzutreten. Dagegen spricht allerdings, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit KPS ähnlich lang ist. Zweitens besitzt das Radikal des PEGA 200 mehrere Sauerstoffatome, die negativ polarisiert sind. Dies könnte in der negativen hydrodynamischen Schicht zur Abstoßung führen. Damit kommt es zu einem gehemmten Eintritt der Radikale. LEEMANS et al. [147] argumentieren umgekehrt. Sie finden, daß ein negativ geladenes Radikal in einer negativen Schicht durch die elektrostatische Wechselwirkung beschleunigt wird und deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Allerdings müßte nach LEEMANS et al. die Reaktion mit KPS schneller als mit PEGA 200 verlaufen. Das ist hier nicht der Fall (Abb. 5.20). Der Gelpeak tritt bei KPS sogar etwas später ein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt hier also weniger von der hydrodynamischen Schichtdicke als von der Effektivität des Stabilisators und damit von der Teilchenzahl ab.

Die Molekulargewichte der Polymere im Latexteilchen, die mit den polymeren Stabilisatoren PSS 3, 1H52 bzw. 1H100 hergestellt sind, sind niedriger als diejenigen mit den niedermolekularen Tensiden SDS und CTAB (Tab. 5.13). Die Molekulargewichte steigen bei Vergrößerung der Stabilisatormenge bei 1H52 und 1H100. Sie sind bei 1H100-stabilisierten Teilchen kleiner bei 1H52. Die kleineren Molekulargewichte bei den polymeren Stabilisatoren deuten auf einen häufigeren Radikaleintritt in das Teilchen hin als bei SDS bzw. CTAB. Dies ist wegen der größeren Teilchengröße, insbesondere bei 1H100-stabilisierten Teilchen, wahrscheinlich. Die größere Verteilungsbreite bei 1H52- und 1H100-stabilisierten Teilchen bestätigt einen häufigeren Radikaleintritt in die Teilchen. Die steigenden Molekulargewichte bei größeren Stabilisatorkonzentrationen im Fall von 1H52 und 1H100 zeigen die bessere Abschirmung gegen den Eintritt von Radikalen.

**Tab. 5.13:** GPC-Daten von Latizes hergestellt mit verschiedenen Stabilisatoren.

Latex	Stabilisator		Initiator		$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$	d (DLS) [nm]
	Art	S [%]	Art	[mM]			
LA 4	SDS	1.01	PEGA 200	14	210 000	2.80	69.8
LA 7	CTAB	1.02	PEGA 200	14	247 000	3.25	65.6
LA 41	PSS 3	1.00	PEGA 200	14	144 000	3.82	74.3
LA 34C	1H52	0.40	PEGA 200	14	103 000	4.08	94.2
LA 35C	1H52	1.02	PEGA 200	14	137 000	3.62	78.5
LA 38C	1H52	5.07	PEGA 200	14	226 000	2.38	129.3
LA 41	1H100	0.99	PEGA 200	14	86 600	4.08	375.6
LA 43C	1H100	4.99	PEGA 200	14	137 000	3.26	236.3

## 5.6 Untersuchungen zur Filmbildung

24 % aller industriell hergestellten Latizes werden für Beschichtungen verwendet. Deshalb ist die Oberflächencharakterisierung von getrockneten und verfilmten Latizes eine wichtige Methode, um die Eigenschaften und die Qualität eines Filmes zu erfassen. Die Kraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscopy) stellt dabei eine aussagekräftige Methode dar [215]. Die hier präsentierten Bilder enthalten jeweils drei Darstellungen: 1. Höhendarstellung (weiß = max. Höhe), 2. Phasendarstellung (weiß = max. Phasenverschiebung), 3. Amplitudendifferenz (weiß = max. Amplitudendifferenz des Cantilevers). Die Phasendifferenz der anregenden Schwingung des Cantilevers im Tapping-Mode und der tatsächlichen Schwingung ist eine neue zugängliche Größe und ein Maß für die Viskoelastizität der Probe. Ist die Phasenverschiebung groß, bedeutet dies, daß die Probe einen großen Verlustmodul besitzt, also viskos ist. Ist die Phasenverschiebung klein, verhält sich die Probe elastisch. Die Interpretation der Phasenverschiebung kann aber durch Wechselwirkung des Cantilevers mit der Probe durch Adhäsion verfälscht werden. Daher ist eine eindeutige Interpretation der Phasendifferenz nur in Verbindung mit zusätzlichen Hinweisen auf die Probe möglich.

### Verfilmung mit 1H52

Zwei Polystyrol-Latizes, hergestellt mit den Polyelektrolyt-Blockcopolymeren 1H52 und 1H100 (LA 29 bzw. LA 43) sind im AFM vor und nach 42 Stunden Tempern bei 124 °C untersucht worden (Abb. 5.22, 5.23). Vor dem Tempern von LA 29 liegen die Teilchen separat nebeneinander. In allen drei Darstellungen ist die klare Trennung der Teilchen erkennbar. Die Höhendarstellung zeigt, daß keine Monolage vorliegt. Während des Temperns verfilmen die Latizes. Die Höhendarstellung zeigt einen etwas gewellten Film. In der Amplitudendarstellung sind die einzelnen Teilchen noch erkennbar.

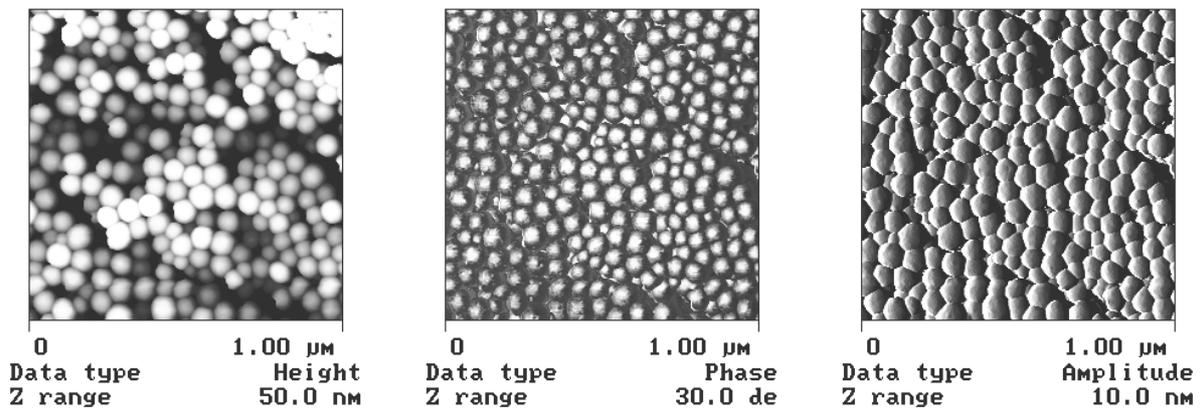


Abb. 5.22: AFM: LA 29 mit 1H52 vor Tempern.

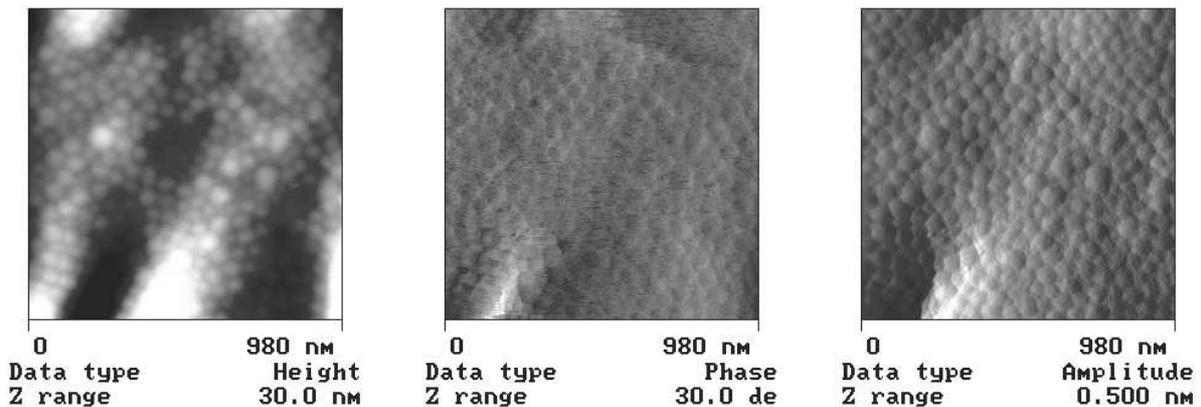


Abb. 5.23: AFM: LA 29 mit 1H52 nach 42 Stunden Tempern bei 124 °C .

### Verfilmung mit 1H100

Die AFM-Aufnahmen von Latex LA 43 (Abb. 5.24, 5.25) zeigen vor dem Tempern ein analoges Bild wie bei Latex LA 29, allerdings mit größeren Teilchen. Nach dem Tempern sehen Amplituden- und Phasendarstellung anders aus. In der Amplitudendarstellung ist zu erkennen, daß die Teilchen mehr ineinander verfließen als bei LA 29. In der Phasendarstellung sind weiße Flecken vorhanden, die nicht mehr Teilchenorten zugeordnet werden können. Dies könnten einerseits viskosere Bereiche in der Probe, aber auch Adhensionsphänomene der Siliziumspitze, z. B. mit Wassermonoschichten auf der Probe, kennzeichnen.

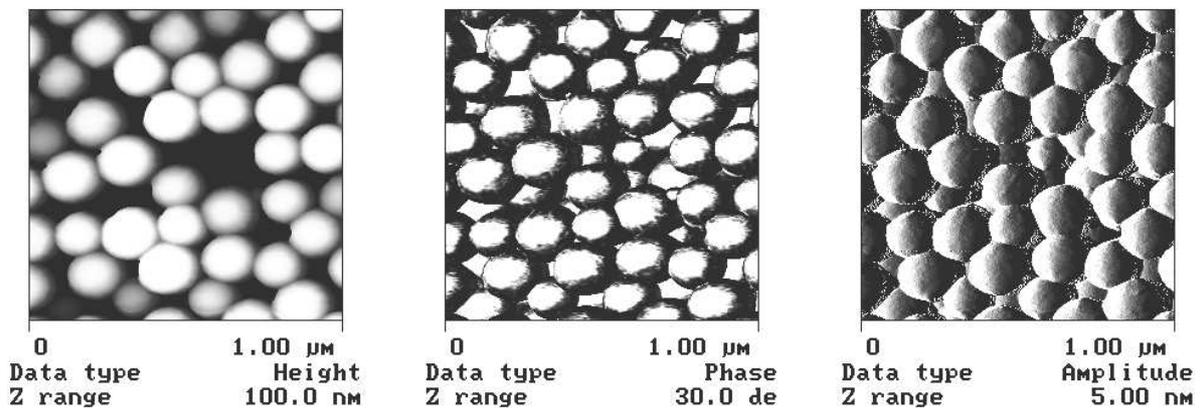


Abb. 5.24: AFM: LA 29 mit 1H100 vor Tempern.

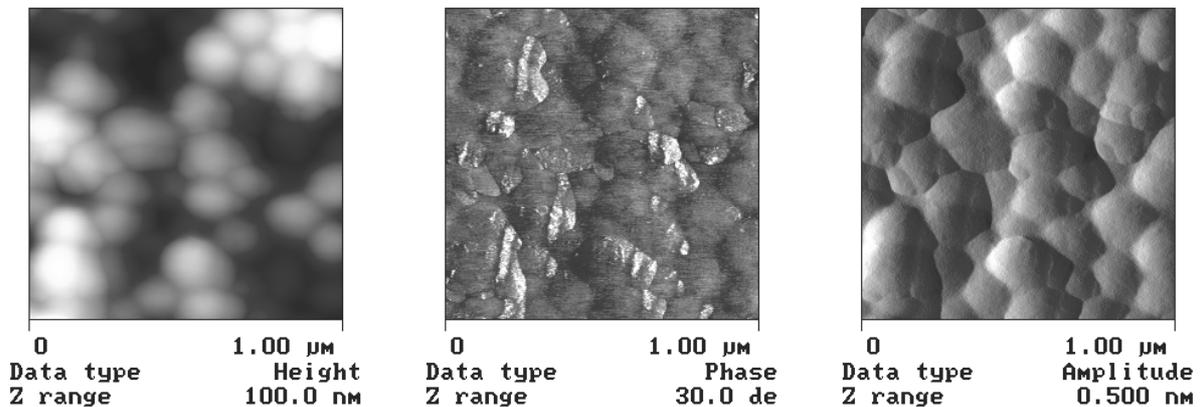


Abb. 5.25: AFM: LA 29 mit 1H100 nach 42 Stunden Tempern bei 124°C .

### Verfilmung mit 1H52 und SDS im Vergleich

In der dritten Serie (Abb. 5.26, 5.27) handelt es sich um zwei Butylmethacrylatlatizes, die sich in der Art des Stabilisators, nämlich SDS bzw. 1H52 unterscheiden. Beide Proben wurden bei 40°C getempert und sind verfilmt. Höhen- und Amplitudendarstellung unterscheiden sich nicht wesentlich. In der Phasendarstellung sind im Falle der SDS-Probe weiße Flecken im Gegensatz zur 1H52-Probe zu erkennen. Es könnte sich hierbei um Ansammlungen von hydrophilem SDS handeln. Ähnliche Erscheinungen werden von LAM et al. [216] diskutiert.

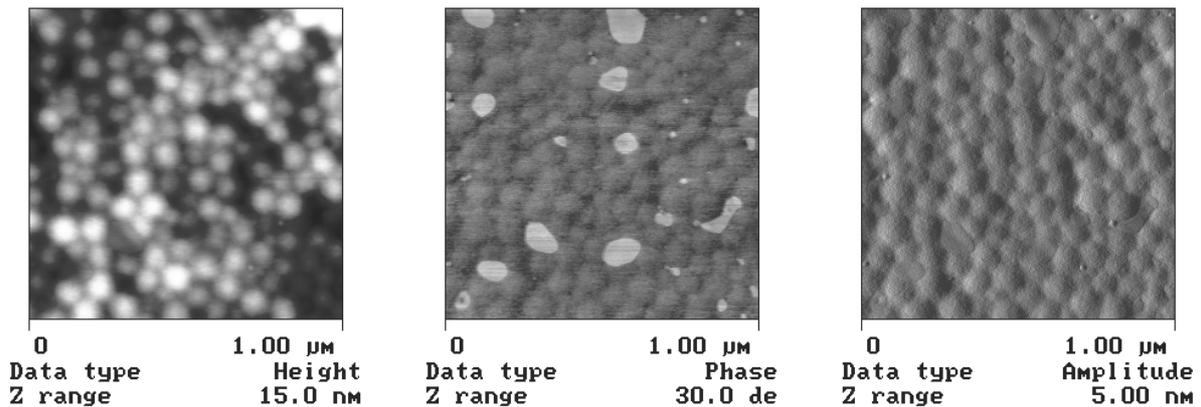


Abb. 5.26: AFM: Butylmethacrylat-Latex mit SDS ( $S = 1\%$ ).

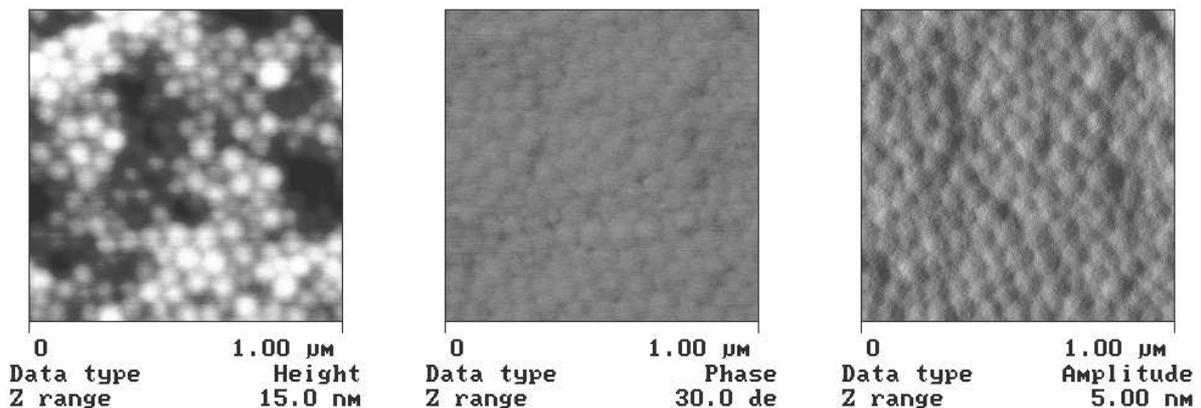


Abb. 5.27: AFM: Butylmethacrylat-Latex mit 1H52 ( $S = 1\%$ ).

1H52 und 1H100 sind Stabilisatoren, die prinzipiell für Filmbildungsprozesse geeignet sind und die Oberfläche eines Films in positiver Weise beeinflussen. Weitere Untersuchungen, z. B. mechanischer Art, müssen einen Vorteil dieser Stabilisatoren allerdings noch bestätigen.

# 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden nichtionische Blockcopolymere, nichtionische Makroinitiatoren, Polyelektrolyt-Copolymere und Polyelektrolyt-Blockcopolymere hergestellt und an Stelle von niedermolekularen Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation mit Styrol eingesetzt. Zur Beurteilung der Effektivität der Stabilisatoren während der Polymerisation und zur Gewährleistung der Synthese von Modelldispersionen wurde der nichtionische, salzfreie und nichtstabilisierende Polyethylenglykol-Azoinitiator PEGA 200 synthetisiert, charakterisiert und eingesetzt.

Als Stabilisatoren wurden zuerst nichtionische Blockcopolymere vom Typ Polystyrol-b-polyethylenoxid, Polymethylmethacrylat-b-polyethylenoxid mit verschiedenen Blocklängen des Polyethylenoxids verwendet. Die Blockcopolymere SE1030 und SE1050 (Polystyrol: 1 000 g/mol, Polyethylenglykol: 3 000 bzw. 5 000 g/mol) zeigten die effektivsten Stabilisierungseigenschaften. Es sind allerdings große Stabilisatormengen nötig (25 Gew.-% bzgl. Monomer), um einen geringen Koagulatgehalt und kleine Teilchen zu erhalten. Diese Teilchen sind dennoch attraktiv, weil sie auf ihrer Oberfläche ausschließlich Polyethylenglykol und ohne weitere Reinigung sehr niedrige Ladungsdichten besitzen (0.06 bis  $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Die sterisch stabilisierten Dispersionen sind langzeitstabil und gegen Salzzusätze unempfindlich. Der relativ schlechten Effektivität während der Polymerisation steht die Möglichkeit gegenüber, daß man unpolare, praktisch ungeladene Teilchen herstellen kann, die sich für bestimmte Anwendungen hervorragend eignen (z. B. biporöse Materialien, Biokompatibilität, vgl. Ausblick).

Eine weitere Möglichkeit, ungeladene Teilchen zu synthetisieren, war der Einsatz von Inisurfs. Mit nur drei Komponenten (Wasser, Monomer, Polyethylenglykol-Azoinitiator PEGA 2000) ließen sich erfolgreich Emulsionspolymerisationen durchführen. Im Gegen-

satz zu den kurzen Ketten im PEGA 200, reichen die längeren Polyethylenglykolketten im PEGA 2000 zur sterischen Stabilisierung aus. Es entstehen Blockcopolymeren in Form von monodispersen 350 nm großen Latexteilchen. Die Teilchen zeigen unterschiedlichste Morphologien wie z. B. seltene hohlkugelartige Strukturen, Kern-Schale Strukturen und Teilchen mit leicht deformierbaren Oberflächen zum Teil gleichzeitig in derselben Probe.

Anionische Polystyrolsulfonsäuren (PSS) mit einem Polymerisationsgrad von ca. 400 und mit einem Sulfonierungsgrad von 50 % stabilisieren am effektivsten. Bereits mit einer Menge von 1 Gew.-% bzgl. Monomer erhält man koagulatfrei relativ kleine Teilchen mit einem Durchmesser von 80 nm und einem Feststoffgehalt von 20 %. Polystyrole mit diesem Sulfonierungsgrad sind gut in Wasser löslich. Mit abnehmendem und zunehmendem Sulfonierungsgrad nehmen Koagulatgehalt und Teilchengröße zu. Diese Stabilisatoren sind während der Emulsionspolymerisation empfindlich gegen Salzzusätze. Nach der Polymerisation sind die Teilchen stabil bis zu einer Konzentration von 0.02 M NaCl. Unter fremdsalzfreien Bedingungen sind 50%ig sulfonierte Polystyrole sehr effektive Stabilisatoren, weil Mehrfachadsorption durch hydrophobe Styroleinheiten stattfindet und damit eine große Fläche auf einem Teilchen belegt werden kann (*train*-Konformation). Ein solcher Stabilisator stabilisiert eine Grenzfläche von 7000 m<sup>2</sup>/g. Das entspricht praktisch der Effektivität des niedermolekularen Tensids Natriumdodecylsulfat, aber mit den Vorteilen polymerer Stabilisatoren (z. B. geringere Migration).

Kationische teilquaternisierte Poly(4-vinylpyridine) (EP4VP) verhalten sich als Stabilisatoren ähnlich wie teilsulfonierte Polystyrole. Sie stabilisieren aber weniger effektiv. Das am effektivsten stabilisierende ethylierte Poly(4-vinylpyridin) besitzt einen Quaternisierungsgrad von nur 7 % bei einem Polymerisationsgrad von 1393. Man erhält hierbei monodisperse Teilchen mit einer Größe von 200 nm. Die Wasserlöslichkeitsgrenze ist bei diesem Polyelektrolyten gerade erreicht. Die stabilisierte Grenzfläche beträgt 2000 m<sup>2</sup> pro Gramm Stabilisator. Die höher quaternisierten Polymere stabilisieren mit steigendem Quaternisierungsgrad schlechter. Ein annähernd 100%ig quaternisiertes Poly(4-vinylpyridin) stabilisiert wie das 100%ig sulfonierte Polystyrol kaum.

Der Einsatz von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren war ein eleganter Weg, elektrosterisch stabilisierte Teilchen herzustellen. Dieser Weg ermöglichte die Herstellung einer neuen Sorte von Teilchen mit langen Polyelektrolytketten auf ihrer Oberfläche, sogenannte *hairy particles*. Nur die *Haare* des Latexteilchens sind geladen.

Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäuren) sind nicht nur effektive Stabilisatoren, sondern zeigen ein vielseitiges Adsorptionsverhalten auf der Teilchenoberfläche. Zwei Blockcopolymeren mit einem 10mal so langen hydrophilen Block wie der hydrophobe Block unterscheiden sich im Sulfonierungsgrad im hydrophilen Block, nämlich 52 % und 100 %. Das 52 % sulfonierte Blockcopolymer 1H52 ist ein sehr effektiver Stabilisator und stabilisiert

eine etwas größere Grenzfläche pro Gramm Stabilisator als das 50 % sulfonierte Polystyrol. Ein Stabilisatormolekül kann eine Fläche von mehr als  $1000 \text{ nm}^2$  stabilisieren und adsorbiert wie das 50%ig sulfonierte Polystyrol in einer *train*-Konformation auf der Teilchenoberfläche. Deshalb sind auch diese Teilchen empfindlich gegen Salzzusätze. Beim Einsatz einer großen Konzentration an Blockcopolymer ( $> 5 \text{ Gew.-%}$  bzgl. Monomer) findet limitierte Aggregation, aber keine makroskopische Koagulation statt. Man erhält gelartige Dispersionen. Die hydrophoben Blöcke wechselwirken nicht nur intrapartikulär, sondern auch interpartikulär. Diese interpartikuläre Wechselwirkung wird insbesondere durch die hydrophoben Blöcke verursacht (*limitierte Aggregation*). 1H52 ist bei höheren Konzentrationen Stabilisator und assoziativer Verdicker zugleich.

Das 100%ig sulfonierte Blockcopolymer 1H100 stabilisiert weniger gut als 1H52. Die entstandene Grenzfläche beträgt ca.  $600 \text{ m}^2$  pro Gramm Stabilisator. Das ist verständlich, weil keine Mehrfachadsorption stattfinden kann. Der hydrophile Block ragt wegen der hohen Ladungsdichte vom Teilchen weggestreckt in die Lösung (*hairy particles, porcupines*). Die Teilchen mit einem Kerndurchmesser von  $150 \text{ nm}$  werden von einer dicken hydrodynamischen Schicht der Polyelektrolytketten umgeben ( $60 \text{ nm}$ ), die der Hälfte der Konturlänge der Polyelektrolytketten entspricht. Solche Teilchen sind sehr stabil gegen Salzzusätze, weil die Polyelektrolytketten als elektrosterische Stabilisatoren wirken. Bei diesem Idealfall der elektrosterischen Stabilisierung spielen sowohl entropische als auch elektrostatische Beiträge eine Rolle. Die hydrodynamische Schicht läßt sich im Maximalfall bei einer Salzkonzentration von  $0.4 \text{ M NaCl}$  nochmals um die Hälfte ( $30 \text{ nm}$ ) komprimieren. Die Komprimierbarkeit der hydrodynamischen Hülle bei Salzzugabe stimmt gut mit den theoretischen Vorhersagen von PINCUS überein, wenn das Verhältnis aus hydrodynamischer Schichtdicke zum Kernradius größer als  $0.7$  ist. Diese Teilchen flocken auch in  $3 \text{ M NaCl}$  makroskopisch nicht aus. Sowohl die mikroskopisch gefundene limitierte Aggregation bei 1H52 und als auch die große hydrodynamische Schicht bei 1H100 spiegeln sich im makroskopischen Verhalten wider. Dies zeigten rheologische Untersuchungen.

Die in dieser Arbeit hergestellten Teilchen sind einzigartig in ihrem Charakter und zeigen die Vielfalt der Gestaltungsmöglichkeiten der Teilchenoberflächen mit Hilfe von polymeren Stabilisatoren. Man erhält Latizes mit Modellcharakter: ungeladene sterisch stabilisierte Teilchen, effektiv stabilisierte Teilchen mit Polyelektrolyt-Copolymeren und Teilchen mit Polyelektrolyt-Blockcopolymer-Stabilisatoren, deren Effektivität und Adsorptionsverhalten durch die molekulare Architektur bestimmt sind. Makroskopische Eigenschaften von polymerstabilisierten Dispersionen werden so vorhersehbar. Die Erkenntnisse dieser Arbeit für potentielle Anwendungen solcher Stabilisatoren und polymerstabilisierter Modellteilchen sind sowohl von theoretischem als auch praktischem Interesse.

## 6.2 Ausblick

### Mechanismus der Emulsionspolymerisation

PEGA 200 ist ein ausgezeichneter nichtionischer Initiator in der Emulsionspolymerisation. Experimente zur Teilchennukleierung mit PEGA 200 versprechen weitere neue Erkenntnisse. Elektrostatische Wechselwirkungen wie im Fall von Radikalen des Initiators Kaliumperoxodisulfats sind nicht vorhanden. Die Nukleierung wird *ungestörter* – ohne elektrostatische Wechselwirkung – und vermutlich schon bei kürzeren Kettenlängen der nukleierenden Spezies stattfinden.

Diese Arbeit bestätigt, daß sich mit Hilfe der SMITH-EWART-Theorie Teilchengröße und Teilchenzahl bei Verwendung von polymeren Stabilisatoren nicht korrekt voraussagen lassen. Einige der hier verwendeten polymeren Stabilisatoren (1H52, 1H100, PSS 3) bilden in Wasser keine Mizellen und weichen damit ganz vom klassischen Bild der Emulsionspolymerisation ab. Für diese Polymerisationen gilt das Bild der homogenen oder homogen-aggregativen Nukleierung. Für solche Überlegungen können die Ergebnisse der hier präsentierten polymeren Stabilisatoren eine neue experimentelle Grundlage darstellen.

Eintritt und Austritt von Radikalen in Teilchen ist ein entscheidender Schritt bei der Emulsionspolymerisation. Es wäre interessant zu untersuchen, wie sich dabei der Einfluß einer großen hydrodynamischen Schicht um ein Teilchen auswirkt.

### Hydrodynamische Schicht

Sowohl mit der Ultrazentrifuge als auch durch Neutronenstreuung konnte nur der Kern bei 1H100-stabilisierten Teilchen detektiert werden. Um weitere Erkenntnisse über die große hydrodynamische Schicht von Polyelektrolyt-Blockcopolymeren mit langen hydrophilen Blöcken zu erlangen, könnten z. B. AFM-Messungen in Lösung oder NMR-Messungen Aufschluß geben. Weitere rheologische Untersuchungen, z. B. mit Fremdsalz und die Messung bei größeren Volumenbrüchen als 0.3, könnten Informationen über die Wechselwirkung der Teilchen geben. Ein Vergleich mit nachträglich adsorbierten Polyelektrolyt-Blockcopolymeren könnte Unterschiede oder Gemeinsamkeiten im Adsorptionsverhalten zeigen.

Das Modell von PINCUS [25] kann die Abhängigkeit der hydrodynamischen Schicht vom Salzgehalt bei den Teilchen, die mit Polyelektrolyt-Blockcopolymer 1H100 stabilisiert sind, gut beschreiben, wenn das Verhältnis aus hydrodynamischer Schicht zum Kernradius größer als 0.7 ist. Neue theoretische Überlegungen sind nötig, wenn die PINCUS-Annahmen nicht mehr gültig sind. Eine weitere Frage ist, wie der elektrostatische und der sterische

Anteil bei der Stabilisierung getrennt werden können. Dabei spielt die Länge des hydrophilen Blocks eine entscheidende Rolle.

### Stabilisator

AFM-Messungen zeigten, daß sich Polyelektrolyt-Blockcopolymere nicht negativ auf die Oberflächenbeschaffenheit eines Filmes auswirken. Mechanische Messungen an Filmen würden zeigen, ob sich durch den Einsatz maßgeschneiderter polymerer Stabilisatoren die Eigenschaften von Filmen verbessern lassen.

Die Polyelektrolyt-Blockcopolymere (1H52, 1H100), die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sind teuer und nur aufwendig herzustellen. Als Ausgangspolymer könnte das industriell hergestellte Triblockcopolymer *Kraton* (PS-b-PB-b-PS) dienen. Nach Hydrierung und Sulfonierung wäre es als Stabilisator einsetzbar. Eine zusätzliche Verbesserung der Salzstabilität könnte man mit Systemen, die LEEMANS [146] vorgestellt hat, erreichen. Allerdings müßte der hydrophile Block (sulfoniertes Poly(glycidylmethacrylat)) aus mindestens 400 Monomereinheiten bestehen.

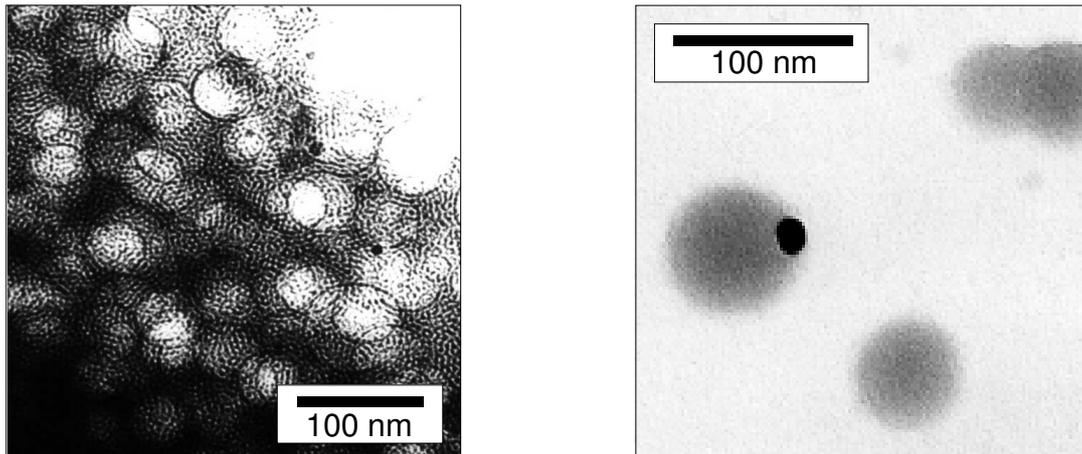
### Morphologie

Polymere Stabilisatoren erlauben eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Variation und Gestaltung von Teilchenoberflächen und können vielen Anwendungszwecken angepaßt werden.

Latizes, die mit Polystyrol-b-polyethylenoxid stabilisiert und mit PEGA 200 initiiert sind, besitzen ausschließlich Polyethylenglykol auf ihrer Oberfläche. Sie eignen sich hervorragend zur Kontrolle der Morphologie bei mesoporösen Materialien auf Silikatbasis, weil sie sowohl mit Tetramethoxysilan, dem Silikatausgangsstoff, als auch mit den nichtionischen Tensiden, die die Mikrostruktur bestimmen, mischbar sind [217]. Die Latexteilchen bestimmen die größeren Poren (ca. 60 nm), das Aggregationsverhalten des Tensids bestimmt die Mikrostruktur (ca. 4 nm). Nach dem Herausbrennen des Polymers (Calcinieren) erhält man ein offenporiges biporöses System, welches sich z. B. als Membransystem oder Katalysatorträger eignen könnte. Abb. 6.1 (links) zeigt eine TEM-Aufnahme des ersten biporösen Silikats, welches mit den in dieser Arbeit vorgestellten nichtionischen Latizes hergestellt wurde.

Polyethylenglykole sind biokompatibel. Deshalb sind die mit Polyethylenglykol stabilisierten Teilchen in der Pharmazie und Medizin als *drug-carrier*-Systeme vorstellbar.

Ein großer Forschungsbereich beschäftigt sich mit der Immobilisierung von Metallen auf Kolloiden. So wird z. B. die Rückgewinnung von Katalysatoren angestrebt. Latexteilchen



**Abb. 6.1:** Links: erstes biporöses Silikat: 60 nm große Poren durch Latex und 4 nm offenporige Struktur durch Tensidaggregation kontrolliert (Bild: GÖLTNER [217]), rechts: Latexteilchen als Träger für Metalle nach Metallsalzreduktion an Latexteilchen (Bild: GRÖHN [218]).

könnten als Träger von Metallen dienen. So würde man von der enorm großen spezifischen Oberfläche solcher Teilchen profitieren. Abb. 6.1 (rechts) zeigt die TEM-Aufnahme eines Latexteilchens, welches mit dem Polyelektrolyt-Blockcopolymer 1H52 stabilisiert ist [218]. Zum Latex wurde eine Goldsalzlösung hinzugegeben und anschließend mit Hydrazin in Wasser reduziert. Man erhält ein hellrosa-farbiges kolloidales System. Prinzipiell sind die hier vorgestellten Latexteilchen dazu geeignet. Die Untersuchung der Vorteile dieser Latizes für die Herstellung von solchen Hybridsystemen, ist eine vielversprechende Aufgabe für zukünftige Arbeiten.

# 7

## Experimenteller Teil

### 7.1 Synthese der PEGA-Initiatoren

Die Synthese aller PEGA-Initiatoren wurde nach einer Vorschrift von WALZ, BÖMER, HEITZ [177] durchgeführt.

#### PEGA 200

75.0 g (0.457 mol) Azobisisobutyronitril, 311 g (1.56 mol) Polyethylenglykol 200 wurden mit 650 ml Toluol in einen 2 l Glasreaktor mit einem kräftigen KPG-Rührer (Fluid) mit Intermic-Geometrie, Innenthermometer und einem HCl-Einlaß-Glasrohr, welches bis in die Lösung tauchte, gegeben. Sowohl zwischen der HCl-Bombe (Linde 2.8) und dem Reaktor als auch nach dem Gasauslaß wurde eine Serie von Waschflaschen eingebaut: HCl-Bombe, leer, konz. Schwefelsäure, leer, leer, Gaseinlaß, Reaktor, Gasauslaß, leer, Calciumchlorid, leer, 50%ige Natriumhydroxid-Lösung. Zur guten Abdichtung wurden bei allen Schlifften Teflonmanschetten eingesetzt. Die Lösung wurde auf  $-6^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei erwärmte sich der Innenraum des Reaktors bis auf  $+2^{\circ}\text{C}$ . Die HCl-Gaseinleitung dauerte  $8\frac{1}{2}$  Stunden. Danach wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  15 Stunden lang gerührt.

Es bildeten sich 2 Phasen. Die obere klare Toluol-Phase (ca. 450 ml) enthielt 2 g Feststoff und wurde verworfen. Die untere gelbliche Phase wurde tropfenweise auf einer Mischung 500 g Eis/500 g Wasser hydrolisiert. Wiederum bildeten sich zwei Phasen aus. Die obere leicht gelbliche Phase (ca. 150 ml) wurde abdekantiert und aufbewahrt. Die untere trübe Phase wurde viermal mit insgesamt 1 l Chloroform ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase nicht mehr gelblich war. Die Chloroformphasen wurden dann zur oberen gelblichen Phase

gegeben. Die vereinigten Phasen wurden mit 100 g Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, zur schärferen Trocknung wurde 50 g wasserfreies Natriumsulfat hinzugegeben und über Nacht im Kühlschrank getrocknet.

Die klare gelbliche Lösung wurde durch doppeltes Filterpapier filtriert und bei 30 °C unter Vakuum eingengt, bis Chloroform und Toluol entfernt waren. Die letzten Reste des Toluols wurden durch Trocknung im Trockenschrank mit Phosphorpentoxid und schwachem Vakuum entfernt.

**Tab. 7.1:** Charakterisierung von PEGA 200

Ausbeute	198.5 g (77 %)
Elementaranalyse	berechnet: C 52.0 H 8.30 N 5.05
C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (554 g)	gefunden: C 51.8 H 8.39 N 5.29
IR (KBr)	CN-Bande bei 2 240 cm <sup>-1</sup> vollständig verschwunden intensive C=O-Bande bei 1 740 cm <sup>-1</sup> entstanden Typische C-O-Ethylenoxid-Bande bei 1 130 cm <sup>-1</sup> entstanden
GPC in THF	Hauptpeak Produkt 610 g/mol (PS-Kalibrierung) kleine Schulter bei höherem und niedrigerem MG

## PEGA 2 000

517.8 (0.26 mol) Polyethylenglykol 2000 wurden mit 610 ml Toluol in den oben beschriebenen 2 l Glasreaktor mit zusätzlich eingebautem Rückflußkühler gegeben und bei +45 °C unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde auf +10 °C abgekühlt, und es wurde HCl-Gas eingeleitet. Während der HCl-Einleitung wurde weiter auf +5 °C abgekühlt und eine Lösung von 12.56 g (0.0761 mol) Azobisisobutyronitril in 140 ml Toluol hinzugegeben. Es wurde weiter auf -2 °C abgekühlt. Die Innentemperatur schwankte zwischen -0.5 °C und +4 °C. Insgesamt wurde nach der Initiatorzugabe noch 3 lang Stunden HCl eingeleitet. Nach der HCl Einleitung wurde 18 Stunden lang bei 0 °C gerührt.

Die leicht gelbliche viskose Flüssigkeit wurde tropfenweise auf einer Mischung 800 g Eis/800 g Wasser hydrolysiert. Es bildeten sich zwei Phasen aus. Die obere, leicht trübe Toluol-Phase enthielt 2.4 g Feststoff, wurde abdekantiert und verworfen. Die untere, milchig trübe Phase wurde zweimal mit insgesamt 1.7 l Chloroform ausgeschüttelt und als 1. Fraktion gesammelt. Die untere Phase wurde nochmals zweimal mit insgesamt 1.3 l Chloroform ausgeschüttelt und als 2. Fraktion gesammelt. Beide Fraktionen wurden getrennt mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit wasserfreiem Natriumsulfat über Nacht im Kühlschrank getrocknet.

**Tab. 7.2:** Charakterisierung von PEGA 2 000

Ausbeute	
1. Fraktion:	363.2 g (enthält PEG 2 000)
IR (KBr)	CN-Bande bei 2 240 $\text{cm}^{-1}$ vollständig verschwunden intensive C=O-Bande bei 1 740 $\text{cm}^{-1}$ entstanden Typische C-O Ethylenoxid-Bande bei 1 130 $\text{cm}^{-1}$ entstanden
GPC in THF	Großer Peak PEG 2 000, 75 Gew.-% (PS-Kalibrierung) Mittelgroßer Peak mit kleiner Schulter PEGA 2 000, 25 Gew.-%

Die klaren Lösungen wurden durch doppeltes Filterpapier filtriert und bei 30 °C unter Vakuum eingeeengt, bis Chloroform und Toluol entfernt waren. Die letzten Reste des Toluols wurden durch Trocknung im Trockenschrank mit Phosphorpentoxid und Vakuum entfernt. Die Ausbeuten betragen für die fast weiße 1. Fraktion 363.2 g und für die leicht gelbliche 2. Fraktion 108.7 g. Für alle weiteren Experimente wurde nur die 1. Fraktion verwendet, die laut GPC einen größeren Anteil an Produkt (25 %) enthielt. Eine Elementaranalyse war wegen des geringen Stickstoffanteils nicht mehr empfindlich genug.

Neueste Ergebnisse zeigten, daß sich die Ausbeute an PEGA 2 000 von 25 % auf ca. 60 bis 70 % erhöhen läßt, indem man nach der Hydrolyse nur zweimal mit je 400 ml Chloroform ausschüttelt.

## 7.2 Referenzansatz der Emulsionspolymerisation

Alle Emulsionspolymerisationen wurden entweder in einem Glasreaktor oder einem Stahlreaktor des Kalorimeters RM2-S (ChemiSens, Schweden) nach einer Standardrezeptur durchgeführt. Stabilisatormenge, Initiatormenge Monomermenge, Temperatur und Ansatzmenge wurden variiert.

Der temperierbare Glasreaktor besaß ein Volumen von 100 ml bzw. 250 ml und war mit einem Rückflußkühler, einem KPG-Glasrührer (350 rpm), einem Stickstoffeinlaß und dem Auslaßventil zum Abfüllen des Latex ausgestattet. Im Referenzansatz wurde der Reaktor während der gesamten Zeit mit Stickstoff gespült. 0.10 g Stabilisator wurde in 30 ml deionisiertem (REWA HQ 5 System, 18  $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) und sauerstoffentgastem Wasser gelöst bzw. dispergiert und in den Reaktor gegeben. 10 g destilliertes Styrol, eventuell 0.20 g 1,3-Diisopropenylbenzol als Vernetzer und 0.31 g des Initiators PEGA 200, dispergiert in 10 ml Wasser, wurden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zur Homogenisierung insgesamt 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend innerhalb von zwei

Minuten auf Reaktionstemperatur von 82 °C erhitzt. Die Reaktionszeit betrug 6 Stunden. Der Feststoffgehalt änderte sich danach nicht mehr.

Bei der Versuchsdurchführung im Kalorimeter mußte der Standardansatz um den Faktor 1.5 vergrößert werden, um eine reproduzierbare Datenerfassung zu gewährleisten. Die Reaktion fand in einem abgeschlossenen System mit Propellerrührer (350 rpm) ohne Stickstoffatmosphäre statt. Die Stabilisator-Lösung wurde in den Stahlreaktor gegeben und auf Reaktionstemperatur (82 °C) temperiert. Anschließend wurde mit 3 W kalibriert. Monomer und Vernetzer wurden wegen der hohen Reaktionstemperatur nach der Kalibrierung durch ein Septum eingespritzt. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe des nicht-ionischen Initiators PEGA 200 (dispergiert in 5 ml Wasser) gestartet und erst beendet, als auch eine Stunde nach der Reaktion keine Wärmetönung mehr feststellbar war.

Nach Beendigung der Polymerisation wurde der Latex in beiden Fällen abgekühlt und durch eine G1 Glasfritte filtriert, um das Koagulat zu entfernen. Der Latex wurde bis zum weiteren Gebrauch im Kühlschrank aufbewahrt. Von jedem Latex wurde die Teilchengröße mittels dynamischer Lichtstreuung sowie der Feststoffgehalt routinemäßig bestimmt. Oft wurden weitere Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung wie Transmissionselektronenmikroskopie und kapillar-hydrodynamische-Fraktionierung eingesetzt. Einige Latizes wurden durch Ultrafiltration (Membran: MG = 10 000 g/mol, bzw. MG = 100 000 g/mol) gereinigt.

### 7.3 Lösungspolymerisation zur Herstellung der Stabilisatoren

#### Radikalisch: Polystyrol 40 000 g/mol

50 ml Toluol und 40.0 g (0.385 mol) destilliertes Styrol wurden in einen 250 ml Dreihalskolben mit Rückfluskkühler, Stickstoffeinlaß und Magnetrührer gegeben und auf 60 °C unter leichtem Stickstoffstrom erwärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde eine Lösung aus 0.164 g (0.100 mol) Azobisisobutyronitril hinzugegeben und 9 h lang bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Das Polymer wurde gefällt, indem man die klare, nur wenig viskose Lösung in 1 l Methanol tropfte. Das ausgefallene Polymer wurde durch eine Glasfritte G4 filtriert, wieder in 80 ml Toluol gelöst und ein zweites Mal in 1 l Methanol gefällt. Das weiße, flockige Polymer wurde im Vakuum bei 50 °C mehrere Tage lang getrocknet. Ausbeute Polystyrol: 6.4 g, GPC (RI) in THF:  $M_n = 38\,100$ ,  $M_w = 68\,100$ ,  $M_w/M_n = 1.79$ ,  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

**Anionisch: PMMA-b-PtBMA**

Die Synthese der PMMA-b-PtBMA-Blockcopolymeren wurde von FÖRSTER [219] durchgeführt und soll hier nur kurz wiedergegeben werden. Die Anlage der anionischen Polymerisation ist von WENZ [220] beschrieben. Die anionische Polymerisation von Styrol wurde mit *s*-Butyllithium in THF gestartet und bei  $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Stunde durchgeführt. *t*-Butylmethacrylat wurde aufdestilliert und ca. 1 h 15 min lang aufpolymerisiert. Mit Methanol wurde die Reaktion beendet und das Polymer in Alkohol gefällt, GPC in THF,  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

**Anionisch: PEE-b-PSS**

Die Synthese der PEE-b-PSS Blockcopolymeren wurde von LEUBE [145] durchgeführt und ist dort ausführlich beschrieben. Die anionische Polymerisation von Styrol wurde mit *s*-Butyllithium in THF gestartet und bei  $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Stunde durchgeführt. Butadien wurde aufdestilliert und polymerisiert über Nacht. 1,2-Polymerisation wurde durch die schnelle Reaktion in THF bei tiefer Temperatur forciert. Mit Methanol wurde die Reaktion beendet und das Polymer in Alkohol gefällt, GPC in THF,  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Hydrierung der Doppelbindung des Butadienblocks wurde in Toluol mit Tosylhydrazid über das *in situ* erzeugte Diimid oder mit dem WILKINSON-Katalysator und Wasserstoff bei 25 bar durchgeführt. Gefällt wurde aus Toluol in Methanol,  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Sulfonierung des Polystyrolblock wurde je nach gewünschtem Sulfonierungsgrad 100 % nach VINK [195] bzw. 52 % nach THALER [194] durchgeführt,  $^1\text{H-NMR}$  in  $d^7\text{-DMF}$ .

## 7.4 Sulfonierung von Polystyrol nach Thaler

Die partielle Sulfonierung wurde nach einer Methode von THALER [194] durchgeführt. 3.0 g (28.9 mmol Styrolgruppen) des Polystyrols (40 000 g/mol) wurden in 60 g 1,2-Dichlorethan in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Magnetrührer unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Separat wurde die Acetylsulfat-Lösung aus 2.80 g (27.4 mmol) Essigsäureanhydrid, 2.69 g (27.4 mmol) konzentrierter Schwefelsäure (96 %) und 60 g 1,2-Dichlorethan im Eisbad hergestellt und 5 Minuten im Eisbad gerührt. Langsam wurde die Acetylsulfatlösung bei  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre zur Polystyrol-Lösung gegeben. Die Lösung färbte sich bräunlich. Bei  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde nach der Zugabe 3 h lang gerührt. Nach etwa einer Stunde fiel bereits Polymer aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde abdekantiert, das ausgefallene, leicht bräunliche Polymer in 40 ml

Methanol gelöst und in 3 l Diethylether gefällt. Die Polystyrolsulfonsäure fiel fadenartig, leicht bräunlich aus und wurde noch zweimal umgefällt. Das Polymer wurde in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Man erhielt leicht bräunliches, flockiges Polymer. Ausbeute (PSS 3): 2.3 g, Sulfonierungsgrad ( $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{d}^7\text{-DMF}$ ): 49.4 %. GPC war weder in THF (unlöslich) noch in Wasser (Wechselwirkung mit der Säule) möglich. Im Fall einer möglichst vollständigen Sulfonierung (PSS 5) wurde ein 300 – 400%iger molarer Überschuß an Sulfonierungsreagenz verwendet und die Reaktionszeit auf 24 h verlängert.

## 7.5 Quaternisierung von Poly(4-vinylpyridin)

Ein radikalisch hergestelltes Poly(4-vinylpyridin) mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 146\,300$  g/mol und  $M_w/M_n = 1.54$  wurde von WENZEL [221] zur Verfügung gestellt. Die Polymerisation wurde mit AIBN gestartet und in 10%iger Methanol-Lösung durchgeführt. Das Polymer wurde dreimal aus t-Butanol in Wasser gefällt und gefriergetrocknet.

Die Quaternisierung von Poly(4-vinylpyridin) mit Ethylbromid verlief nahezu quantitativ. Je nach eingesetzter Menge des Ethylbromids konnte der gewünschte Quaternisierungsgrad eingestellt werden. 2.00 g (19.9 mmol Pyridingruppen) des Poly(4-vinylpyridins) wurden in 12 g Nitromethan in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß und Magnetprüher gelöst. Die Lösung aus 0.428 g (3.93 mmol) Ethylbromid und 4.0 g Nitromethan wurde unter einem Stickstoffstrom hinzugegropft. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  und anschließend noch 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht gelbliche, viskose Lösung wurde in 30 ml Methanol aufgenommen und zweimal in 2.5 l Toluol gefällt. Das leicht gelbliche Polymer wurde abfiltriert, in 250 ml deionisiertem Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Man erhielt ein fast weißes, flockiges Polymer. Ausbeute (EP4VP 2): 1.83 g, Quaternisierungsgrad ( $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ): 22.6 % bzgl. Monomereinheiten im Polymer.

## 7.6 Verseifung von Polystyrol-b-poly(t-butylmethacrylat)

### Methode: p-Toluolsulfonsäure-Toluol

Für Blockcopolymer, die auch nach der Verseifung der Carbonsäureester zu Carbonsäuren noch relativ hydrophob blieben, eignete sich die Methode mit p-Toluolsulfonsäure in

Toluol [222]. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer, Innenthermometer und Schliffolive mit Hahn für den Stickstoffanschluß wurden 10.0 g des Blockcopolymers PS-PtBMA in 200 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.352 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (5 Mol-% bzgl. der Estergruppen) wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült und die Mischung auf 100 °C erwärmt und dann 4 h lang gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf 4 °C abgekühlt worden war, fiel die p-Toluolsulfonsäure aus und wurde über eine G3-Fritte abgetrennt. Das Filtrat wurde in 5 l Petrolether schnell unter starkem Rühren gefällt. Der feine, weiße Niederschlag wurde über ein G3-Fritte abfiltriert und ein zweites Mal aus Dioxan umgefällt und abschließend 3 Tage lang bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

**Tab. 7.3:** Verseifung mit p-Toluolsulfonsäure in Toluol: Ausbeuten und Charakterisierung.

---

PSPMAA 1:	7.05 g
IR:	1 380, 1 365 $\frac{1}{cm}$ (Doppelbande für t-Butylgruppen verschwindet)
$^1\text{H-NMR}$ :	Verschwinden des $\text{CH}_3$ -Peaks bei 1.45 ppm

---

#### Methode: Salzsäure in Dioxan

Für Blockcopolymere, die nach der Verseifung der Carbonsäureester bereits so hydrophil waren, daß sie sich nicht mehr in Toluol lösten, wurde eine Methode mit konzentrierter Salzsäure in Dioxan verwendet [223]. In einen 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffeinlaß, Magnetrührer und Innenthermometer wurden in 100 ml Dioxan 5.0 g PS-PtBMA gelöst. Es wurden 21 ml konz. HCl (37 %) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Stunden lang gerührt. Nach Abkühlen wurde mehrere Stunden lang mit wasserfreiem  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Es wurde abfiltriert und mit Dioxan nachgespült. Das Filtrat wurde auf ca. 70 ml Lösungsmittel eingengt und in insgesamt 3 l Petrolether gefällt. Das leicht gelbliche Polymer wurde aus 100 ml THF noch zweimal umgefällt und im Vakuum bei 50 °C mehrere Tage lang getrocknet.

**Tab. 7.4:** Verseifung mit HCl in Dioxan: Ausbeuten und Charakterisierung.

---

PSPMAA 2:	2.89 g
PSPMAA 3:	2.65 g
IR:	1 380, 1 365 $\frac{1}{cm}$ (Doppelbande für t-Butylgruppen verschwindet)
$^1\text{H-NMR}$ :	Verschwinden des $\text{CH}_3$ -Peaks bei 1.45 ppm

---

# Anhang A

## Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

Symbol	Beschreibung
AFM	Atomic Force Microscopy (Kraftmikroskopie)
AIBN	Azobisisobutyronitril
BMA	Butylmethacrylat
C	Kalorimeterversuche
CHDF	capillar hydrodynamic fractionation
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DIPB	Diisopropenylbenzol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EP4VP	Ethyliertes Poly(4-vinylpyridin)
GPC	Gelpermeationschromatographie
HB	Wärmebilanz
HCl	Salzsäure
hdp	hexagonal dichteste Packung
HF	Wärmefluß
I	Initiatorfragment
IR	Infrarot-Spektroskopie
KBr	Kaliumbromid
KCl	Kaliumchlorid
kdp	kubisch dichteste Packung
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LA	Latex
MMA	Methylmethacrylat
NaCl	Natriumchlorid
NMR	nuklear-magnetic-resonance-Spektroskopie
PBMA	Polybutylmethacrylat
PEE	Polyethylethylen
PEG	Polyethylenglykol
PEGA	Polyethylenglykol-Azoinitiator
PEL	Polyelektrolyt
PEO	Polyethylenoxid

PMAA	Polymethacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonsäure
pTSS	p-Toluolsulfonsäure
rcp	random closed packing
RI	refractive index
rpm	rounds per minute
SDS	Natriumdodecylsulfat
STY	Styrol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
UF	Ultrafiltration
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett-Spektroskopie
V 50	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid
ZKF	Zeitkorrelationsfunktion, Autokorrelationsfunktion

## Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A$	Wärmeaustauschfläche	$\text{m}^2$
$A$	präexponentieller Faktor	
$A^*$	Hamakerkonstante	J
$A_0$	Absorption zur Zeit $t = 0$	
$A_S$	entstandene Grenzfläche pro g eingesetztem Stabilisator	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$A_T$	Fläche, die ein Stabilisatormolekül auf 1 Teilchen einnimmt	$\text{nm}^2$
$A_t$	Absorption zur Zeit $t$	s
$a$	charakteristische Monomerdimension	
$\beta$	Amplitude der Zeitkorrelationsfunktion	
$\beta$	Kegelwinkel im Rheometer	°
$c$	Konzentration	mol/l
$CL_S$	Konturlänge des Stabilisators	nm
$C_p$	Wärmekapazität	$\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$
$c_p$	Polymerkonzentration	mol/l
$c_s$	Salzkonzentration	mol/l
$C(t)$	Zeitkorrelationsfunktion, Autokorrelationsfunktion	
$\chi$	FLORY-HUGGINS-Parameter	
$d$	Teilchendurchmesser	nm
$d_{pp}$	Interpartikelabstand	m
$d_F$	fiktiver Durchmesser einer Kugel, deren Oberfläche der Fläche entspricht, die durch ein Stabilisatormolekül besetzt wird	nm
$D_0$	Diffusionskoeffizient in verdünnter Lösung	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$\delta$	Schichtdicke	nm
$\delta_{\max}$	maximale hydrodynamische Schichtdicke (ohne Salzzusatz)	nm
$\delta_{\min}$	minimale hydrodynamische Schichtdicke (mit Salzzusatz)	nm

$[E]$	Emulgatorkonzentration	
$E_a$	Aktivierungsenergie	J
$E_s$	Streufeld	
$\eta$	Viskosität	Pa s
$[\eta]$	Grenzviskosität, intrinsische Viskosität	
$\eta_n$	normierte Viskosität	
$\eta_r$	relative Viskosität	
$\eta_s$	Viskosität des Lösungsmittels	Pa s
$\eta_0$	Viskosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten	Pa s
$\eta_\infty$	Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten	Pa s
$F$	Flußrate	kg s <sup>-1</sup>
FS	Feststoffgehalt	%
$f_i(q)$	Streuamplitude	
$\phi$	Volumenbruch	
$\phi_k$	kritischer Volumenbruch	
$\phi_m$	maximaler Volumenbruch	
$g^1(t)$	Feldkorrelationsfunktion	
$g^2(t)$	Intensitätskorrelationsfunktion	
$\Gamma$	Linienverbreiterung = inverse Relaxationszeit	s <sup>-1</sup>
$\gamma$	Oberflächenspannung	mN m <sup>-1</sup>
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s <sup>-1</sup>
$\dot{\gamma}_k$	kritische Schergeschwindigkeit	s <sup>-1</sup>
$h$	minimaler Abstand der Teilchenoberflächen zweier Kugeln	nm
$I$	Ionenstärke	mol/l
$[I]$	Initiatorkonzentration	
$I(0)$	Intensität zum Zeitpunkt t = 0	
$I(\omega)$	Intensitätsverteilung	
$I(t)$	Intensität zum Zeitpunkt t	
$K$	Exponent nach P INCUS	
KO	Koagulatgehalt	%
$k, k_B$	BOLTZMANN-Konstante	1.381 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup>
$k$	Zerfallskonstante	s <sup>-1</sup>
$k_{el}$	elastische Konstante	
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation	
$1/2 kT$	thermische Energie für einen translatorischen Freiheitsgrad	
$1/\kappa$	DEBYE-Länge	nm
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\lambda_0$	Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes	nm
$[M]$	Monomerkonzentration	
m	Zahl der Monomereinheiten des hydrophilen Blocks	
MG	Molekulargewicht	g/mol
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht	g/mol
$M_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht	g/mol
$\mu$	Uneinheitlichkeit	
$N$	Teilchenzahl	
$N$	Polymerisationsgrad, Zahl der Monomereinheiten	
$N$	Teilchenzahl aller Teilchen im Streuvolumen	
n	Zahl der Monomereinheiten des hydrophoben Blocks	
$[\bar{n}]$	mittlere Radikalzahl im Teilchen	

$N_A$	AVOGADRO-Konstante	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$N_P$	Anzahl der Stabilisatormoleküle auf 1 Teilchen	
$n_1$	Brechungsindex des Lösungsmittels	
$\omega$	Frequenz	Hz
$P_{HB}$	Wärmebilanz	K
$P_{HF}$	Wärmefluß	W
$p_{el}$	elastischer Druck	
$p_{osm}$	osmotischer Druck	
$q$	Streuvektor	$\text{cm}^{-1}$
QG	Quaternisierungsgrad	%
$R$	molare Gaskonstante	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$r$	Radius	nm
$r_h$	hydrodynamischer Radius	nm
$r_j(t)$	Position der Teilchen j	
$r_k$	Kernradius	nm
$r_p$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\rho_2$	Polymerdichte	$\text{g/cm}^3$
S	Stabilisatormenge bezogen auf Monomer	%
SG	Sulfonierungsgrad	%
$S(q)$	statischer Strukturfaktor	
$S(q, t)$	dynamischer Strukturfaktor	
$\sigma$	Standardabweichung	
$\sigma$	Schubspannung	
$T$	Temperatur	K, °C
$t$	Zeit	s
$T_g$	Glasübergangstemperatur	°C
$T_{j,aus}$	Ausfluß-Temperatur	°C
$T_{j,ein}$	Einfluß-Temperatur	°C
$T_r$	Reaktortemperatur	°C
$\theta$	Streuwinkel	°
$U$	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
$V$	Gesamtpotential	
$V_A$	VAN DER WAALS-Anziehungspotential	
$V_B$	BORN-Abstoßungspotential	
$V_R$	elektrostatisches Abstoßungspotential	
$V_S$	sterisches Abstoßungspotential	
$\overline{V}_1$	Molvolumen des Lösungsmittels	

# Anhang B

## Chemikalien und Methoden

### B.1 Chemikalien

Substanz	Herkunft, Reinheit
Azobisisobutyronitril (AIBN):	Fluka 11630, purum, > 98 %
2,2'-Azobis(2-amidinopropan)- dihydrochlorid (V50):	Wako Chemicals GmbH, D-41468 Neuss
n-Butylmethacrylat (n-BMA):	Aldrich 23,586-5, 99 %
Chloroform (CHCl <sub>3</sub> ):	Merck 102431, reinst, 99.0 – 99.4 %
Deionisiertes Wasser (H <sub>2</sub> O):	HQ 5, Rewa, 18 MΩ, REWA Reinstwasser und Membrantechnik GmbH D-25075 Gladenbach-Runzhausen
1,2-Dichlorethan (1,2-DCE):	Aldrich 28,450-5, wasserfrei, 99.8 %
Diethylether (DEE):	Merck 100923, reinst, > 99 %
Dioxan:	Merck 1.03115, reinst, > 99 %
1,3-Disopropenylbenzol (1,3-DIPB):	Aldrich 25,517-3, 97 %
Essigsäureanhydrid (Ac <sub>2</sub> O):	Aldrich 11,004-3, 99+ %
Ethylbromid:	Aldrich 12,405-2, 98 %
Hexadecyltrimethyl- ammoniumbromid (CTAB):	Fluka 52365, > 99 %
Kaliumperoxodisulfat (KPS):	Fluka 60487, > 99.5 %
Methanol (MeOH)	Merck, 106008, reinst, > 99.5 %
Methylmethacrylat (MMA):	Fluka 64200, purum, > 99 %
Natriumchlorid (NaCl):	Merck 1.06404, p. a., > 99.5 %
Natriumdodecylsulfat (SDS):	Aldrich L-4509, 99 %
Natriumhydrogencarbonat (NaHCO <sub>3</sub> ):	Riedel-de Haën 31437, > 99.7 %
Natriumsulfat (NaSO <sub>4</sub> )	Merck 1.06649, wasserfrei, p.a. > 99 %
Natronlauge (NaOH)	Merck 1.06482, 98.0 – 100.5 %

Nitromethan:	Aldrich 10,817-0, 96 %
Petrolether zur Vergällung	Merck 101769, Siedebereich: 50 – 75 °C
Polyethylenglykol 200 (PEG 200):	Fluka 81150, purum, 190 – 210
Polyethylenglykol 2 000 (PEG 2 000):	Fluka 81221, pract., 1 900 – 2 200
Salzsäure, Gas (HCl):	Linde 2.8
Salzsäure, 37 % (HCl):	Merck
Schwefelsäure, 95 – 98 % (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ):	Merck 1.00713, reinst
Stickstoff, Gas	Linde 5.0
Styrol (STY):	Aldrich S497-2, 99 %
Tetrahydrofuran (THF)	Merck, 108114, reinst, > 99 %
Toluol:	Merck 108323, reinst, > 99 %
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (pTSS):	Fluka 89760, 99 %
VP SE 1010, VP SE 1030, VP SE 1050:	PS/PEO-Blockcopolymer
VP ME 1010, VP ME 1030:	PMMA/PEO-Blockcopolymer
VP BE 1030:	PnBMA/PEO-Blockcopolymer
	Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen

## B.2 Methoden und Präparationstechniken

### Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung der Teilchengröße aus dynamischen Lichtstreuexperimenten wurde als schnelle Standardmethode der Particle Sizer NICOMP 370 (V 12.0), Santa Barbara, CA 93117, USA (64 lineare Kanäle, 5 mW He-Ne-Laser (632.8 nm), Streuwinkel 90°) verwendet. Die Probe wurde so weit verdünnt, daß bei voller Leistung eine Zählrate von 300 KHz erreicht wurde. Die Meßdauer für ein Einzelexperiment betrug ca. 15 Minuten, bis die Streuintensität konstant war. Alle Teilchengrößen sind intensitätsgemittelte Werte.

Für winkelabhängige, dynamische Messungen (30° bis 150°) oder Kontrollmessungen wurde ein Goniometeraufbau ALV/SP-86 der Firma ALV, D-6070 Langen, FRG verwendet. Dieser war mit einem 400 mW, 532 nm Nd-YAG-Laser, DPY425II, Adlas, Photomultiplier PM 28 b, Thorn EMI und ALV-5000/E Korrelator mit 256 logarithmischen Kanälen (Zeitbereich: 0.2 bis 20 000  $\mu$ s) ausgestattet. Die Autokorrelationsfunktionen wurden mit einer Kumulantenentwicklung zweiter Ordnung bzw. mit Hilfe des CONTIN's über die ALV-800 Rechnerkarte ausgewertet. Die Probe wurde bis zur entsprechenden Konzentration verdünnt, durch einen 0.8  $\mu$ m Millipore-Filter unter staubfreien Bedingungen (Flow-Box) filtriert und in die gereinigte 1 cm runde Glasküvette gegeben. Die Küvetten wurden vorher mit Caro'scher Säure (Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid = 1/1) und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült, mit Ultraschall behandelt und dann mit der Acetondestillie

30 Minuten von innen und außen gespült. Im Vakuum wurden die Küvetten getrocknet und im Exsikkator bis zum Gebrauch aufbewahrt.

### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden entweder mit einem BS 500 (60 kV), Tesla, Brno, Tschechien oder mit einem Zeiss Omega 912 (100 kV), Carl Zeiss, D-73446 Oberkochen durchgeführt. Die verdünnte Latexprobe wurde auf ein 400 Mesh Kupfergrid, welches mit einem Kohlenstoff-Film bedampft war, als Tropfen daraufgegeben und das Lösungsmittel unter Normaldruck abgedampft.

Die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung erfolgte mit der digitalen Bildverarbeitung AnalySis 2.1, Soft-Imaging-Software GmbH, D-48153 Münster. Fotografisch aufgenommene Bilder (Vergrößerung meistens 72 000 im Format 18 x 24 cm) wurden mit 80 dpi eingescannt und mit verschiedenen Operationen für die Partikelanalyse optimiert. Zur Teilchengrößenanalyse wurden in den meisten Fällen mindestens 250 Teilchen ausgezählt. Es wurde mit den Strichgittern S104/S105 (2160 Linien pro mm, Plano) kalibriert. Alle angegebenen Teilchengrößen sind zahlengemittelte Werte.

### **Kapillar-hydrodynamische-Fraktionierung (CHDF)**

Die kapillar-hydrodynamische Fraktionierung wurde mit dem Gerät CHDF-1100, Matec Applied Science, Hopkinton, MA 017484, USA, durchgeführt. Die Probe wurde ca. bis auf 1 % Feststoff verdünnt und über einen 0.8  $\mu\text{m}$  Millipore-Filter eingespritzt (Eluat: nicht-ionische Tensidlösung 1XGR500). Das Einspritzvolumen betrug 5  $\mu\text{l}$ , der Druck 34.5 bar und die Flußrate 1.35 ml/Minute (Kapillare Typ 179).

### **THF-Gelpermeationschromatografie (GPC)**

Die GPC bestand aus 3 Säulen vom Typ SDV mit einer Porengröße von  $10^5$  Å,  $10^3$  Å,  $10^6$  Å und einer Korngröße von je 5  $\mu\text{m}$  der Firma PSS, D-55023 Mainz. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards im Molekulargewichtsbereich von 600 bis 2 Mio g/mol. Detektiert wurde mit einem interferometrischen Refraktometer Optilab 903, Wyatt Technology und einem UV-Spektrometer Spectra System UV 1000, Thermo Separation Products. Das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (Merck, reinst) wurde nicht weiter behandelt. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) wurde als Standard eingesetzt. Die Probenkonzentrationen betragen zwischen 1.5 bis 1.7 g/l.

### **Wäßrige-Gelpermeationschromatografie (GPC)**

Die GPC bestand aus 4 Säulen vom Typ HEMA Bio mit einer Porengröße von 1000 Å, 40 Å, 100 Å, 300 Å und einer Korngröße von je 10 µm der Firma PSS, D-55023 Mainz. Die Kalibrierung erfolgte mit Natriumpolystyrolsulfonat-Standards im Molekulargewichtsbereich von 206 bis 2.8 Mio g/mol. Detektiert wurde mit einem Refraktometer RI-71, Shodex und einem UV-Spektrometer Spectra System UV 1000, Thermo Separation Products. Die GPC-Anlage war mit einem Autosampler AS 1000, TSP, einer Pumpe Spektra System P 1000 (1 ml/min), TSP und einem Membran-Entgaser, TSP, ausgestattet und wurde bei 30 °C betrieben. Lösungsmittelgemisch: 0.125 n wäßrige NaNO<sub>3</sub> Lösung mit 20 Vol.-% Methanol. Die Probenkonzentrationen betragen zwischen 1.5 bis 1.7 g/l.

### **IR-Spektroskopie**

Die Infrarot-Messungen wurden mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer Impact 400 der Firma Nicolet Analytical Instruments, Madison WI 53711-0508, USA, durchgeführt. 2 mg Probe und 200 mg wasserfreies Kaliumbromid wurden innig miteinander verrieben und bei einem Druck von knapp 10 t zu einem klaren Preßling verarbeitet. Die Auswertung erfolgte über das Programm Omnic 1.20a, Nicolet.

### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie**

Die <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren wurden mit einem 400 MHz NMR-Spektrometer Unity 400, Varian GmbH, D-6100 Darmstadt bei 21 °C aufgenommen. Probenmenge: 20 mg, Lösungsmittel: ca. 1 g.

### **UV-Spektroskopie**

Die Zerfallskinetik der PEGA-Initiatoren wurde mit einem UV-Spektrometer UVIKON Spektrometers 931, Kontron Instruments S.P.A., Milan, Italy bei verschiedenen Temperaturen in 1 cm Quarzglasküvetten bestimmt.

### **Reaktionskalorimetrie**

Einige ausgewählte Reaktionen wurden im isothermen, kombinierten Wärmefluß-/Wärmebilanzkalorimeter ChemiSens RM2-S, Lund, Schweden mit einem 200 ml Glasreaktor durchgeführt (Software: AAC-2 PC Soft online).

### **Ultrafiltration (UF)**

Die Ultrafiltrationen einiger Polymerdispersionen wurden mit Ultrafiltrationen: Niederdruckzelle GN 10–400, Berghof Laborprodukte GmbH, D-72800 Eningen u. A., bei einem Druck von 3 – 4 bar durchgeführt. Je nach Teilchengröße bzw. Stabilisatorgröße wurden PA-Membranen BM 100 (MG = 10 000 g/mol) oder BM 1 000 (MG = 100 000 g/mol) verwendet.

### **Elementaranalyse**

Elementaranalysen zur Charakterisierung des Polyethylenglykol-Azoinitiators PEGA 200 wurden mit dem Analysengerät CHNS-O, EA1108-Elemental Analyzer, Carlo Erba Instruments, D-63329 Egelsbach durchgeführt. Die Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden so bestimmt.

### **Viskositätsmessungen**

Die Viskosität wurde in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit mit einem 1 Grad Kegel-Platte-Rheometer bei 20 °C (CVO, Bohlin Instruments, D-75417 Mühlacker) untersucht.

### **Antagonistische Titration**

Oberflächenladungsdichten wurden mit einem Particle Charge Detektor PCD 02, Müttek mit angeschlossenem Titriergerät Titrino (702 SM Titrino) bestimmt. Als Titriermedium diente eine 0.1 mmol kationische Poly-DADMAC-Lösung für negativ bzw. eine 0.1 mmol Kalium-polyvinylsulfat-Lösung für positiv geladene Latizes. Aus der Ausgleichsgeraden der Einzelmessungen bei verschiedenen Konzentrationen (ca. 0.1 bis 5 %) wurde die Ladungsdichte berechnet.

### **Gravimetrie**

Feststoffgehalte der Polymerdispersionen wurden mit einem HR 73 Halogen Moisture Analyzer, Mettler-Toledo AG, CH-8603 Schwezenbach, Schweiz, bestimmt. Üblicherweise wurde eine Menge von ca. 2 g Dispersion eingesetzt. Die Trocknungstemperatur betrug 150 °C bei einem steilen Trocknungsprofil.

### **Gefriertrocknung**

Kationische und anionische Polyelektrolyte wurden mit der Gefriertrocknungsanlage Beta 1 – 16 mit LMC-2, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, D-37520 Osterode am Harz, getrocknet. Die Polyelektrolytlösung wurde auf 250 ml mit Wasser verdünnt und bei folgendem Trocknungsprofil getrocknet: Einfrierphase bei  $-30^{\circ}\text{C}$  2 h, Trocknungsphase bei  $-30^{\circ}\text{C}/+20^{\circ}\text{C}$  (0.630 mbar) 20 h, Feintrocknung bei  $-30^{\circ}\text{C}/+20^{\circ}\text{C}$  (max. Ölpumpenvakuum) 30 min.

### **Oberflächenspannung**

Oberflächenspannungsmessungen wurden mit einem Lauda Tensiometer TD 1, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, D-97922 Lauda-Königshofen, bei Raumtemperatur durchgeführt (Plattenmethode bzw. Ringmethode).

### **Koagulatbestimmung**

Der Koagulatgehalt nach der Emulsionspolymerisation wurde nach zwei Methoden bestimmt. Erstens direkt durch Gravimetrie des abgetrennten Koagulats und zweitens indirekt aus dem experimentell bestimmten Feststoffgehalt nach Abtrennung des Koagulats (G1-Glasfritte). Die indirekte Methode unterliegt zwar einem Fehler zwischen 10 und 20 %, eignet sich aber gut für relative Vergleiche, wie sie in dieser Arbeit gemacht werden.

### **Kraftmikroskopie**

Kraftmikroskopische Messungen (Atomic Force Microscopy, AFM) wurden mit einem NanoScope 3A multimode der Firma Digital Instruments GmbH, D-68199 Mannheim, durchgeführt. Alle Latexprouben wurden auf eine 1%ige Dispersion verdünnt. Ein Tropfen davon wurde auf einen mit Mica-beschichteten Probenhalter aufgetragen und bei  $40^{\circ}\text{C}$  4 Stunden lang getrocknet. Die Proben wurden im Tapping-Mode bei 300 KHz mit einer Silizium-Spitze gemessen. Von der Mica-Oberfläche wurde vorher mit einem Klebeband eine Schicht abgezogen, um eine saubere Oberfläche zu gewährleisten. Polystyrolproben wurden anschließend bei  $124^{\circ}\text{C}$  42 Stunden getempert und wieder untersucht.

### B.3 Auszug aus dem Programm ET.EXE

Das Programm ET.EXE (Version 7.3) ist ein Turbo-Pascal-Programm und berechnet Teilchenzahl, Stabilisatormoleküle pro Teilchen, Fläche, die ein Stabilisatormolekül auf einem Teilchen einnimmt und die entstandene Grenzfläche bezogen auf den Latex oder auf das Dispersionsmedium. Ausgangsvariablen sind die eingesetzten Stoffmengen pro Ansatz der Emulsionspolymerisation, der experimentell ermittelte Feststoffgehalt und der Teilchendurchmesser. Zudem stellt ET.EXE eine komfortable Möglichkeit dar, die Laborergebnisse und Ergebnisse der Berechnungen in Dateiform zu archivieren. Es werden folgende Annahmen gemacht: 1. monodisperse Teilchen, 2. alle Stabilisatormoleküle befinden sich an der Grenzfläche, 3. beim Durchmesser aus der DLS werden hydrodynamische Effekte nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse werden aus dem experimentell bestimmten Feststoffgehalt berechnet. Aus den Angaben der eingesetzten Mengen werden die Mengenverhältnisse berechnet. Dies ist eine weitere Näherung zum experimentell vorliegenden System. Außerdem wird der Koagulatgehalt (bei 100%igem Umsatz) angegeben. Der fiktive Kugeldurchmesser pro Stabilisatormolekül wird aus der stabilisierten Fläche pro Stabilisatormolekül berechnet. Der hier dargestellte Auszug aus dem Quelltext des Programms ET.EXE stellt nur den Teil der Berechnungen dar.

Programm: ET.PAS, Version 7.3, 23.06.1997 (Quelle: ET73.pas)

Copyright: Harmin Müller 1996, 1997

Auszug aus dem Quelltext: Berechnung

{ Eingabevariablen:

D = Partikeldurchmesser [nm]

K = exp. Latexkonzentration [Masse%]

EM = Stabilisatormenge [g]

INIT = Initiatormenge [g]

MO = Monomermenge [g]

VE = Vernetzermenge [g]

ZU = Zusatzstoffe (Salz) [g]

LM = Dispersionsmittel (Wasser) [g]

MGE = Stabilisator Molekulargewicht [g/mol]

FA = Faktor Stabilisatormenge auf Teilchenoberfläche

D2 = Dichte Polymer [g/cm<sup>3</sup>]

D1 = Dichte Dispersionsmedium [g/cm<sup>3</sup>]

Variablen für Zwischenrechnungen:

V1 = Volumenanteil Dispersionsmedium  
 V2 = Volumenanteil Polymer ohne Hilfsstoffanteil!  
 VH = Volumenanteil Hilfsstoff (alles außer Monomer)  
 M1 = Massenanteil Dispersionsmedium  
 M2 = Massenanteil Polymer ohne Hilfsstoffanteil!  
 MH = Massenanteil Hilfsstoff  
 R = Radius Partikel  
 EK = Stabilisatorkonzentration im Latex [Masse%] (aus Ansatz berechnet)  
 VG = Volumen gesamt  
 VK = Volumen Teilchen  
 PG = Polymergehalt ohne Hilfsstoff in 1 g Latex!  
 WG = Wassergehalt in 1 g Latex  
 WV = Wasservolumen in 1 g Latex  
 EZ = Stabilisatorzahl in 1 g Latex  
 O = Oberfläche Teilchen  
 OG = Gesamtgrenzfläche pro g Latex  
 H = Hilfsstoffanteil im Latex [%] (alle Komponenten außer Monomer und Wasser)  
 M = Gesamtmasse Latex

Ergebnisvariablen:

EKW = Stabilisator pro l Dispersionsmedium [g/l]  
 IKW = Initiator pro l Dispersionsmedium [g/l]  
 MKW = Gesamtmonomer pro l Dispersionsmedium [g/l]  
 TAU = Stabilisator/(Monomer + Vernetzer) [%]  
 KT = Theoretische Feststoffkonzentration [%]  
 VB = Polymer-Volumenbruch exp. (ohne Hilfsstoffe)  
 KOA = Koagulatgehalt bei 100% Umsatz [%]  
 N1 = Teilchenzahl pro ml Dispersionsmedium exp.  
 ETE = Stabilisatormoleküle auf einem Teilchen  
 OT = Fläche 1 Emulgatormolekül auf Teilchen [nm<sup>2</sup>]  
 OGG = Entstandene Grenzfläche/g Stabilisator [m<sup>2</sup>]  
 KU = Fiktiver Kugeldurchmesser/Stabilisator [nm]  
 N = Teilchenzahl pro g Latex exp.  
 OGP = Entstandene Grenzfläche / g Polymer [m<sup>2</sup>]  
 OG = Entstandene Grenzfläche / g Latex [m<sup>2</sup>]

Berechnung: }

{ Gesamtmasse Latex theoretisch }

M:=EM+Init+MO+VE+ZU+LM;

```

{ Feststoff-Konzentration theoretisch }
KT:=100*(EM+Init+ZU+MO+VE)/M;

{ Koagulat pro Latex }
KOA:=100*(1-(K/KT));

{ Hilfsstoffgehalt pro Latex }
H:=100*(EM+Init+ZU)/M;

{ Stabilisatorgehalt pro Latex }
EK:=100*EM/M;

{ Stabilisatorkonzentration: g pro l Wasser }
EKW:=1000*D1*EM/LM;

{ Initiatorkonzentration: g pro l Wasser }
IKW:=1000*D1*Init/LM;

{ Monomerkonzentration: g pro l Wasser }
MKW:=1000*D1*(MO+VE)/LM;

{ Stabilisator/(Monomer+Vernetzer) }
TAU:=100*EM/(MO+VE);

{ Berechnung des Volumenbruchs VB }
M2:=(K/100)-(H/100); } Polymer }
M1:=1-(K/100); } Wasser }
MH:=H/100; } Hilfsstoff }
V1:=M1/D1;
V2:=M2/D2;
VH:=MH/1; } Dichte Hilfsstoff=1 }
VB:=V2/(V1+V2+VH);

{ Berechnung Polymergehalt in 1 g Latex [g] }
PG:=(1*K/100)-(1*H/100);

{ Wassergehalt in 1 g Latex, in Volumen [ml] }
WG:=1-(K/100);
WV:=WG/D1;

```

{ Berechnung Gesamtpolymer Volumen in 1 g Latex [m3] }  
 $VG := (PG * 1e-6) / D^2;$

{ Berechnung der Teilchenzahl N in 1 g Latex }  
 { Kugelvolumen in m3 }  
 $R := (D * 1e-9) / 2;$   
 $VK := (4 * \pi * R * R * R) / 3;$   
 $N := VG / VK;$

{ Berechnung der Teilchenzahl N pro 1 ml Wasser }  
 $N1 := 1 * N / WV;$

{ Berechnung Stabilisatormoleküle in 1 g Latex }  
 $EZ := (1 * EK / 100) * (Na / MGE);$

{ Berechnung Stabilisatormoleküle pro Teilchen auf Oberfläche }  
 { FA=Faktor, Emulgator auf Oberfläche }  
 $ETE := EZ * FA / N;$

{ Fläche für ein Stabilisatormolekül auf Teilchenoberfläche [nm2] }  
 $O := 4 * \pi * (D / 2) * (D / 2);$   
 $OT := O / ETE;$

{ Grenzfläche pro g Latex [m2] }  
 $OG := O * N * 1E-18;$

{ Grenzfläche pro g Stabilisator }  
 $OGG := 100 * OG / EK;$

{ Grenzfläche pro g Polymer }  
 $OGP := OG / PG;$

{ Fiktiver Kugeldurchmesser / Stabilisator }  
 $KU := 2 * (\text{sqrt}(OT / (4 * \pi)));$

# Literatur

- [1] H. Staudinger, *Kolloid-Z.* **1930**, *19*, 20–31. 1
- [2] H. Staudinger, *Das wissenschaftliche Werk von H. Staudinger*, Bd 5, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg **1975**, 3–15. 1
- [3] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VHC, Weinheim **1995**. 1
- [4] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, Wiley, New York **1995**. 1
- [5] M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 944–964. 1
- [6] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden **1915**. 1
- [7] M. Antonietti, D. Horn, R. Iden, R. Müller-Mall, E. Winkler, *Topics in Chemistry: Kolloide*, BASF-Aktiengesellschaft, Nr. ZOA/GH-D 107 **1995**, 1–55. 1
- [8] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, 1. dt. Aufl., Steinkopff Verlag Darmstadt **1992**. 1
- [9] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 4. Aufl., Clarendon Press Oxford **1993**. 1, 6, 27
- [10] H. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, 1. Aufl., Cambridge University Press Cambridge **1989**. 1
- [11] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, 1. Aufl., VCH Weinheim **1994**. 1
- [12] M. Antonietti, *Spektrum der Wissenschaft* **1994**, *8*, 92–106. 1
- [13] D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, 1. Aufl., Academic Press London **1983**. 1, 2, 3, 6, 7, 9
- [14] D. R. Basset, *NATO ASI on Recent Advances In Polymeric Dispersions*, Vol(2), Elizondo, Navarra, Spanien **1996**. 2, 2
- [15] R. N. Fitch, *Polymer Colloids*, Academic Press, New York **1997**. 1
- [16] R. Buscall, T. Corner, J. F. Stageman, *Polymer Colloids*, Elsevier Applied Science Publishers London **1985**. 1
- [17] P. A. Lovell, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, Baffins Lane, Chichester, West Sussex **1997**. 2, 7, 10, 87, 87
- [18] O. Karlsson, *Heterogeneous Film-Forming Latexes*, Dissertation, Lund University, Schweden, KFS i Lund AB, Lund **1997**. 2
- [19] J. M. Harris, *Poly(ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, Plenum Press, New York **1992**. 2, 19
- [20] R. H. Müller, *Colloidal Carriers for Controlled Drug Delivery and Targeting*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart **1991**. 2

- [21] K. D. Weiss, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 203–245. 2
- [22] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic Press, London **1995**. 3, 14, 14, 45
- [23] Y.-C. Chen, V. L. Dimonie, O. L. Schaffer, M. S. El-Aasser, *Polymer International* **1993**, *20*, 185–194. 3
- [24] A. Bouvy, *Polymeric Surfactants and Their Application in Polymerisation and Coatings*, Proceedings 4th Nürnberg Congress, Creative Advances in Coatings Technology **1997**, Paper 21, 1–10. 3
- [25] P. Pincus, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912–2919. 4, 79, 79, 100
- [26] M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **1917**, *92*, 129. 5
- [27] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058. 5
- [28] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim.* **1941**, *14*, 633. 7
- [29] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Amsterdam **1948**. 7
- [30] M. Faraday, *Phil. Trans.* **1857**, *147*, 145. 7
- [31] R. Zsigmondy, *Z. Anal. Chem.* **1901**, *40*, 697. 7
- [32] W. Heller, T. L. Pugh, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1778–1179. 7
- [33] W. Heller, T. L. Pugh, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1107–1108. 7
- [34] F. Hesselink, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 65. 8
- [35] D. W. J. Osmond, B. Vincent, F. A. Waite, *Colloid Polymer Sci.* **1975**, *253*, 676. 8
- [36] R. H. Ottewill, T. Walker, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1968**, *227*, 108. 8
- [37] E. L. Mackor, *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 492–495. 9
- [38] D. J. Meier, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1861. 9
- [39] P. J. Flory, *Principles of Polymer Science*, Cornell Univ. Press, Ithaca **1953**. 9
- [40] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255. 10
- [41] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Polym. Sci.* **1958**, *33*, 183. 10
- [42] B. Vincent, P. F. Luckham, F. A. Waite, *J. Coll. Interf. Sci.* **1980**, *73/2*, 508–521. 10
- [43] J. L. Ortega-Vinuesa, A. Martin-Rodriguez, R. Hidalgo-Alvarez, *J. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *184*, 259–267. 10
- [44] W. P. Hohenstein, H. Mark, *J. Polymer Sci.* **1946**, *1 (2)*, 127–145. 10
- [45] W. P. Hohenstein, H. Mark, *J. Polymer Sci.* **1946**, *1 (6)*, 549–580. 10
- [46] F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, *Emulsion Polymerization*, Interscience Publishers, Inc., New York **1955**. 10
- [47] H. Fikentscher, *Angew. Chem.* **1938**, *51*, 433. 10
- [48] W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.* **1945**, *13(9)*, 381. 10, 11
- [49] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16 (6)*, 592–599. 10, 13
- [50] G. M. Kline, *Modern Plastics* **1946**, *23*, 153–221. 10

- [51] B. Jacobi, *Angew. Chem.* **1952**, *19* (20), 539–543. 10
- [52] H. Fikentscher, H. Gerrens, H. Schuller, *Angew. Chem.* **1960**, *22*, 856–865. 10
- [53] H. Gerrens, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **1959**, *1*, 234–328. 10
- [54] E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1956**, *60* (3), 334–336. 10
- [55] C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworths Scientific Publications, London **1958**. 11, 13
- [56] G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of free Radical Polymerization*, Pergamon Elsevier Science Ltd, Oxford **1995**. 11, 13
- [57] W. J. Priest, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 1077. 12
- [58] R. M. Fitch, C. H. Tsai, *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York **1971**, S. 73. 12
- [59] J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technology* **1976**, *49*, 536. 12
- [60] P. J. Feeny, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2520. 12
- [61] K. Tauer, I. Kühn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2236–2239. 12, 90
- [62] K. Tauer, I. Kühn, in *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Nato ASI Series, Series E: Applied Sciences Vol. 335, J. M. Asua (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1997**, 49–65. 12
- [63] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 441–466. 13
- [64] R. N. Haward, *J. Polym. Sci.* **1949**, *4*, 273. 13
- [65] K. W. Min, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.* **1974**, *C 11*, 177–255. 14, 14
- [66] K. Tauer, G. Reinisch, H. Gajewski, I. Müller, *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1991**, *A 28* (3 & 4), 431–460. 14
- [67] J. Ugelstad, P. C. Mørk, F. K. Hansen, *Pure & Appl. Chem.* **1981**, *53*, 323–363. 14, 14, 14
- [68] H. Hoffman, W. Ulbricht, *CHIUZ* **1995**, *29* (2), 76–86. 16
- [69] H. Hoffmann, G. Ebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 933–944. 16
- [70] K. Kosswig, H. Stache, *Die Tenside*, Carl Hanser Verlag, München **1993**. 16
- [71] S. Oestreich, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1997**. 16
- [72] R. Linemann, *Dissertation, Universität Freiburg i. Br., Deutschland, vorauss.* **1997**. 16
- [73] D. Distler, G. Kanig, *Coll. Polym. Sci.* **1978**, *256*, 1052–1060. 16
- [74] J. Dickstein, *Polymer Preprints* **1986**, *27* (1), 427–428. 17
- [75] L. T. Weng, P. Bertrand, J. H. Stone-Masui, W. E. E. Stone, *Langmuir* **1997**, *13*, 2943–2952. 17
- [76] A.-C. Hellgren, L. Tie-Qiang, *Surfactant Mobility During Film Formation of Acrylate Latexes and its Impact on Mechanical Properties of the Dried Film*, Proceedings 4th Nürnberg Congress, Creative Advances in Coatings Technology **1997**, Paper 49, 1–22. 17
- [77] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 103–140. 17

- [78] A. Guyot, K. Tauer, *Advances in Polymer Sci.* **1994**, *111*, 43–65. 17, 18, 18, 20, 32
- [79] K. Tauer, in *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Nato ASI Series, Series E: Applied Sciences Vol. 335, J. M. Asua (Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1997**, 463–476. 17
- [80] F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York **1976**. 19, 50
- [81] T. Okada, *Analyst* **1993**, *118*, 959–971. 19, 50
- [82] N. Schönfeldt, *Surface Active Etylene Oxid Adducts*, Pergamon Press Ltd, Oxford **1969**. 19
- [83] D. C. Allport, W. H. Janes, *Block Copolymers*, Applied Science Publishers Ltd, London **1973**. 19
- [84] C. Cowell, B. Vincent, *Eff. Polym. Dispersion Prop.*, T. F. Tadros (Ed.), Proc. Int. Symp. **1982**, 263–284. 19
- [85] T. Cosgrove, T. L. Crowley, K. Ryan, J. R. P. Webster, *Coll. Surf.* **1990**, *51*, 255–269. 19
- [86] C. Cowell, R. Li-In-On, B. Vincent, *J. Chem. Soc./Faraday Transact. 1* **1978**, *74*, 337–347. 19
- [87] T. F. Tadros, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **1990**, *83*, 36–45. 19
- [88] C. Prestidge, T. F. Tadros, *Coll. Surf.* **1988**, *31*, 325–346. 19
- [89] F. K. R. Li-In-On, B. Vincent, *ACS-Symposium Series* **1975**, *9*, 165–172. 19
- [90] B. Vincent, P. F. Luckham, F. A. Waite, *J. Coll. Interf. Sci.* **1980**, *37* (2), 508–521. 19
- [91] L. H. de Carvalho, A. Rudin, G. G. Cameron, *Polymer Communications* **1985**, *26*, 226–228. 19
- [92] P. Alexandridis, *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1* (4), 490–501. 19
- [93] P. Bahadur, G. Riess, *Tenside Surf. Det.* **1991**, *28* (3), 173–179. 19
- [94] I. Goodman, *Developments in Block Copolymers - 2*, Elsevier Appl. Sci. Publ. Ltd, Barking, Essex **1985**. 19
- [95] Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Advances Coll. Interf. Sci.* **1976**, *6*, 201–232. 19
- [96] D. H. Napper, A. Netschey, *J. Coll. Interf. Sci.* **1971**, *37* (3), 528–535. 19
- [97] G. Riess, J. Nervo, D. Rogez, *ACS Polym. Prepr.* **1977**, *18*, 329. 20
- [98] D. Rogez, S. Marti, J. Nervo, G. Riess, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 1393–1409. 20
- [99] I. Piirma, *Polymeric Surfactants, surfactant sci. series v. 42*, Marcel Dekker, New York **1992**, 127–164. 20, 43
- [100] G. L. Jialanella, E. M. Firer, I. Piirma, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1925–1933. 20
- [101] A. M. Sung, I. Piirma, *Langmuir* **1994**, *10*, 1393–1398. 20
- [102] C. B. Dittman-McBain, I. Piirma, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 1415–1422. 20
- [103] M. Berger, W. Richtering, R. Mülhaupt, *Polymer Bulletin* **1994**, *33*, 521–528. 20, 43
- [104] L. E. Dewalt, H. D. Ou-Yang, V. L. Dimonie, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 265–269. 20

- [105] P. F. Luckham, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *1* (1), 39–47. 20, 20
- [106] E. S. Pagac, D. C. Prieve, Y. Solomentsev, R. D. Tilton, *Langmuir* **1997**, *13*, 2993–3001. 20
- [107] C. Washington, S. M. King, R. K. Heeman, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7603–7609. 20, 46, 46
- [108] R. M. Prokop, M. L. Hair, A. W. Neumann, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5902–5906. 20
- [109] E. Kiss, J. Samu, A. Toth, I. Bertoti, *Langmuir* **1996**, *12*, 1651–1657. 20
- [110] R. Brown, B. Stützel, T. Sauer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2047–2064. 20
- [111] A. Brindley, S. S. Davis, M. C. Davies, J. F. Watts, *J. Coll. Interf. Sci.* **1995**, *171*, 150–161. 20
- [112] S. Kawaguchi, M. A. Winnik, K. Ito, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1159–1166. 20
- [113] R. H. Ottewill, R. Satgurunathan, F. A. Waite, M. J. Westby, *British Polymer Journal* **1987**, *19*, 435–440. 20
- [114] R. H. Ottewill, R. Satgurunathan, *Coll. Polym. Sci.* **1987**, *265*, 845–853. 20
- [115] R. H. Ottewill, R. Satgurunathan, *Coll. Polym. Sci.* **1988**, *266*, 547–553. 20
- [116] L. A. Schechtman, *Stud. Polym. Sci. (Polymer, Solutions, Blends, and Interfaces)* **1992**, *11*, 23–41. 20, 32
- [117] K. Tauer, *Polym. for Advanced Technologies* **1995**, *6*, 435–440. 20, 32
- [118] H. Dautzenberg, W. Jäger, J. Kötz, B. Phillip, C. Seidel, D. Stscherbina, *Polyelectrolytes*, Carl Hanser Verlag, München **1994**. 21
- [119] S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51–133. 21
- [120] M. Mandel, *Polyelectrolytes*, D. Reidel, Dordrecht Nl **1993**. 21
- [121] H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose*, Julius Springer, Berlin **1932**. 21
- [122] H. Staudinger, *Arbeitserinnerungen*, Hüthig, Heidelberg **1961**. 21
- [123] E. Pfefferkorn, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1995**, *56*, 33–104. 21
- [124] T. L. Pugh, W. Heller, *J. Polym. Sci.* **1960**, *XLVII*, 219–227. 21
- [125] W. Heller, T. L. Pugh, *J. chem. Phys.* **1956**, *24*, 1107. 21
- [126] M. Antonietti, M. C. Weißenberger, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 295–302. 21, 32
- [127] U. P. Strauss, E. G. Jackson, *J. Polym. Sci.* **1951**, *6* (5), 649–659. 21
- [128] H. Inoue, *Kolloid-Z. & Z. für Polymere* **1964**, *196* (1), 1–7. 21
- [129] D. Cochín, A. Laschewsky, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2278–2287. 21
- [130] S. E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, *Solvents and Self-Organizing of Polymers*, Series E: Applied Sciences, Vol. 327, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1995**. 21
- [131] Z. Tuzar, P. Kratochvíl, *Surf. Coll. Sci.* **1993**, *15*, 1–83. 21
- [132] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728–1731. 21, 59
- [133] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95–102. 21
- [134] S. Förster, E. Wenz, P. Lindner, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (1), 95–98. 21

- [135] M. Antonietti, S. Heinz, M. Schmidt, C. Rosenauer, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3276–3281. 21
- [136] A. P. Gast, *Curr. Opinion Coll. Interf. Sci.* **1997**, *2*, 258–263. 21
- [137] S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (24), 9957–9970. 21
- [138] K. Mathauer, W. Mächtle, W. Schrof, D. Urban, *Amphiphile Blockcopolymere als Dispergatoren für die Emulsionspolymerisation*, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Deutschland **1997**, 81. 21
- [139] J. Selb, Y. Gallot, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 1513–1524. 21
- [140] J. Selb, Y. Gallot, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 1491–1511. 21
- [141] J. Selb, Y. Gallot, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2605–2624. 21
- [142] J. Selb, Y. Gallot, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 809–822. 21
- [143] P. L. Valint, J. Bock, *Macromolecules* **1988**, *21*, 175–179. 21
- [144] S. Förster, N. Hermsdorf, W. Leube, H. Schnablegger, P. Lindner, *eingereicht bei Phys. Rev. Lett.* **1997**. 22
- [145] W. Leube, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1997**. 22, 57, 59, 64, 65, 65, 107
- [146] L. Leemans, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5922–5925. 22, 82, 101
- [147] L. Leemans, *Dissertation, Universität Liege, Belgien* **1995**. 22, 92
- [148] H. Bethge, J. Heydenreich, *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin **1982**. 22
- [149] A. W. Agar, R. H. Alderson, D. Chescoe, *Principles and Practice of Electron Microscope Operation*, 8. Aufl., Glauert Cambridge **1991**. 22
- [150] H. Gerrens, *Kinetik der Emulsionspolymerisation bei technisch wichtigen Monomeren*, Chemische Reaktionstechnik, DECHEMA-Monografien Nr. 859–875, Bd. 49 **1964**, 53–73. 23
- [151] H. C. Poerschpanke, A. Avela, K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *20*, 6157. 23
- [152] C. M. Miller, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *Polym. Chem.* **1995**, *33* (8), 1391. 23
- [153] L. Varela del La Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, A. Klein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 461–473. 23
- [154] H. U. Moritz, in *Polymer Reaction Engineering*, Ed. K. H. Reichert, W. Geiseler, VCH, Weinheim **1989**, 248. 23
- [155] L. Jansson, H. Nilsson, C. Silvegren, B. Tornell, *Thermochim. Acta* **1987**, *118*, 97. 23
- [156] N. Wiener, *Acta Math.* **1930**, *55*, 117. 25
- [157] A. J. Khintschin, *Math. Ann.* **1934**, *109*, 604. 25
- [158] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Inc. New York, **1976**. 25
- [159] W. Burchard, *Plaste und Kautschuk* **1985**, *7*, 241–247. 25

- [160] P. N. Pusey, R. J. A. Tough, *Dynamic Light Scattering*, Hrsg. R. Pecora, Plenum Press New York **1985**, 85–181. 25
- [161] A. Z. Akcasu, H. Gurol, *Polym. Sci. Phys. Ed.* **1976**, *14*, 1. 26
- [162] E. A. DiMarzio, C. M. Guttman, *Macromolecules* **1970**, *3* (2), 131–146. 27
- [163] C. M. Guttman, E. A. DiMarzio, *Macromolecules* **1970**, *3* (5), 681–691. 27
- [164] C. A. Silebi, J. G. Dosramos, *J. Coll. Interf. Sci.* **1989**, *130*, 14–24. 27
- [165] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1906**, *19*, 289. 28
- [166] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, *3*, 137. 28, 28
- [167] D. Quemada, *Rheol. Acta* **1977**, *16*, 82–94. 28, 29
- [168] D. Quemada, *Europhys. Lett.* **1994**, *25* (2), 149–155. 28
- [169] M. Mooney, *J. Coll. Sci.* **1951**, *6*, 162. 28
- [170] G. T. D. Shouldice, G. A. Vandezande, A. Rudin, *Europ. Polym. J.* **1994**, *30* (2), 179–183. 30
- [171] Z. Song, G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2359–2392. 30
- [172] H.-H. Chu, H.-Y. Hwang, *Polym. Bull.* **1997**, *38*, 295–302. 31
- [173] E. V. Gulbekian, *Br. Polym. J.* **1969**, *1*, 96–97. 31
- [174] M. Normura, A. Yamada, S. Fujita, A. Sugimoto, J. Ikoma, K. Fujita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 987–994. 31
- [175] W. A.-G. Al-Shahib, A. S. Dunn, *Polymer* **1980**, *21*, 429–431. 31
- [176] M. Nomura, J. Ikoma, K. Fujita, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2103–2113. 31
- [177] R. Walz, B. Bömer, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*(9), 2527–2534. 32, 32, 33, 35, 35, 35, 36, 48, 103
- [178] K. Tauer, K.-H. Göbel, S. Kosmella, K. Stähler, J. Neelsen, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, *31*, 107–121. 32, 32
- [179] H.-R. Dicke, W. Heitz, *Coll. Polym. Sci.* **1982**, *260*, 3–8. 32
- [180] T. Nagamune, A. Ueda, S. Nagai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1996**, *62*, 359–365. 32
- [181] H.-R. Dicke, W. Heitz, *Proc. Intern. Union of Pure and Appl. Chem. / Makromol. Symp.* **1982**, *28*, 134–135. 32
- [182] W. Heitz, C. Oppenheimer, P. S. Anand, X.-Y. Qiu, *Makromol. Chem. Suppl.* **1984**, *6*, 47–53. 32
- [183] K. Tauer, S. Kosmella, *Polymer International* **1993**, *30*, 253–258. 32
- [184] K. Tauer, K.-H. Göbel, S. Kosmella, J. Neelsen, K. Stähler, *Plaste und Kautschuk* **1988**, *35* (10), 373–378. 32
- [185] Wako Pure Chemical Industries, Ltd., *Azo Polymerization Initiators*, Nissanstr. 2, D-41468 Neuss, Deutschland **1997**. 32
- [186] H. Torii, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1237–1243. 32

- [187] H. Kaspar, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1996**. 32
- [188] M. Antonietti, H. Kaspar, K. Tauer, *Langmuir* **1996**, *12*, 6211–6217. 32
- [189] J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, *J. Americ. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 779–782. 34, 36
- [190] R. Deckwer, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland, vorauss.* **1998**. 45
- [191] A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *J. Polym. Sci.: Part A: Phys. Chem.* **1977**, *15*, 2193–2218. 49
- [192] L. Rosengarten, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1996**. 49
- [193] K. Tauer, *unveröffentlichte Ergebnisse, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1997**. 49
- [194] W. A. Thaler, *Macromolecules* **1983**, *16* (4), 623–628. 51, 107, 107
- [195] H. Vink, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 279–281. 51, 107
- [196] A. Briel, *Diplomarbeit, Universität Marburg, Deutschland* **1994**. 51
- [197] F. Brand, *Dissertation, Technische Universität Berlin, Deutschland* **1995**. 56
- [198] F. Brand, H. Dautzenberg, W. Jäger, M. Hahn, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *248*, 41–71. 56
- [199] T. Heinze, *Universität Jena, Deutschland* **1997**. 56
- [200] W. Richtering, H. Müller, *Langmuir* **1995**, *11*, 3699–3704. 72, 76
- [201] H. Müller, *Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br., Deutschland* **1995**. 72
- [202] H. Müller, K. Riedelsberger, K. Tauer, *unveröffentlichte Ergebnisse, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland* **1997**. 76
- [203] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2618–2626. 79, 88
- [204] E. Alami, M. Rawiso, F. Isel, G. Beinert, W. Binana-Limbele, J. Françoise, *ACS, Adv. Chem. Series* **1996**, *248* (18), 343–362. 87
- [205] Y. Otsubo, *HCR Compr. Rev.* **1996**, *3*, 327–349. 87
- [206] S. Varennes, T. G. M. van de Ven, *PhysicoChem. Hydrodyn.* **1987**, *9*, 537. 88
- [207] H. Takase, T. G. M. van de Ven, *Coll. Surf. A: Physicochem. Engineering. Aspects* **1996**, *118*, 115–120. 88
- [208] W. Mächtle, G. Ley, J. Streib, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **1995**, *99*, 144–153. 88
- [209] J. Zhao, W. Brown, *J. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *179*, 255–260. 76, 79, 88
- [210] R. S. Chow, K. Takamura, *J. Coll. Interf. Sci.* **1988**, *125*, 226–236. 88
- [211] J. E. Seebergh, J. C. Berg, *Coll. Surf. A: Physicochem. Engineering Aspects* **1995**, *100*, 139–153. 88
- [212] M. Antonietti, S. Lohmann, C. Van Niel, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1139–1143. 88
- [213] E. M. Coen, R. A. Lyons, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5128–5135. 88
- [214] K. Tauer, H. Müller, C. Schellenberg, L. Rosengarten, *eingereicht bei Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**. 90, 92
- [215] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VHC, Weinheim **1996**. 93

- [216] S. Lam, A. C. Hellgren, M. Sjöberg, K. Holmberg, H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzué, J. M. Asua, K. Tauer, D. C. Sherrington, A. Montoya Goni, *eingereicht bei J. Applied Polymer Science* **1996**. 96
- [217] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, *im Druck bei Adv. Materials* **1997**. 101, 102
- [218] F. Gröhn, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland, vorauss. 1998*. 102, 102
- [219] S. Förster, *unveröffentlichte Ergebnisse, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland 1997*. 107
- [220] E. Wenz, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland 1996*. 107
- [221] A. Wenzel, *Dissertation, Max-Planck-Institut Teltow, Deutschland 1996*. 108
- [222] C. W. Brown, I. F. White, *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, *16*, 2671–2676. 109
- [223] C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, S. E. Webber, P. Munk, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2541–2545. 109

# Index

## Personenregister

ANTONIETTI, 21, 32  
ARRHENIUS-Auftragung, 35  
BINGHAM-Verhalten, 28  
BOEMER, 32  
BROWNSche Molekularbewegung, 24  
COULOMB-Wechselwirkung, 6  
DEBYE-Länge, 6, 38, 75  
DOPPLER-Effekt, 24  
DOUGHERTY, 28  
EINSTEIN-Gleichung, 28  
EISENBERG, 59  
FARADAY, 7  
FLORY-HUGGINS, 8, 9  
FÖRSTER, 22  
GALLOT, 21  
HAMAKER-Konstante, 5  
HARKINS, 11  
HAWARD, 13  
HEITZ, 32  
HELLER, 7  
KRIEGER, 28  
LEEMANS, 22, 82, 92  
LEUBE, 22  
MACKOR, 9  
NAPPER, 6, 9  
NEWTONSches Fließverhalten, 27  
PIIRMA, 20  
PINCUS, 79–81  
PINNEN-Reaktion, 33  
PUGH, 7  
QUEMADA, 29, 83  
SELB, 21  
SIEGERT-Beziehung, 25  
SMITH-EWART, 13–15, 17, 73, 100  
SMOLUCHOWSKI, 5  
STOKES-EINSTEIN-Gesetz, 26  
TAUER, 32  
THALER, 51  
TROMSDORFF-Effekt, 13

VINK, 51  
WALZ, 32  
WILHELMY-Platte, 46

## Sachregister

Abschirmung, 70  
Abwasser, 16  
Adsorption, 16, 20  
Aggregationsverhalten, 20–22, 69  
Albumin, 1  
amphiphil, 16, 19  
anionische Polymerisation, 57  
Ankerfunktion, 18, 20, 44, 73  
anomalous particle, 49  
Atomic Force Microscopy, 93, 119  
Autokorrelationsfunktion, 25  
Azobisisobutyronitril, 31, 32, 103  
  
bald, 89  
batch, 11, 31  
biokompatibel, 19  
Blockcopolymer, 3, 19, 32, 37, 41, 49, 59, 73, 107  
Blocklänge, 42  
Blutserum, 1  
Brückenflockung, 87  
  
Cellulose, 7  
Cellulosestosylsulfat, 56  
ChemiSens RM2-S, 23, 117  
cmc, 16  
Copolymer, 3, 56  
Cotensid, 45  
crew-cut, 89  
  
Deformierbarkeit, 50  
Dekorationsmöglichkeit, 89  
Depletion, 6, 10  
Detergenz, 16  
Diblockcopolymer, 20

- Diffusionskoeffizient, 24, 26  
Dispersion, 1, 64  
DLVO-Theorie, 7  
Drucksektor, 2  
drug-carrier, 101  
drug-delivery, 2, 11  
drug-targeting, 2  
Durchmesser, 52, 61
- Effektivität, 15, 47, 59, 61  
elektrostatisch, 6  
elektrosterisch, 10, 51, 64, 76, 81, 86  
Elementaranalyse, 118  
Emulgator, 11, 14, 16  
emulgatorfrei, 30, 49  
Emulsionspolymerisation, 10, 11, 13, 14, 20,  
21, 30, 37, 60, 67, 90, 105  
Emulsionspolymerisationssystem, 15  
Emulsionspolymerisationstechnik, 2  
entropisch, 86  
ET.EXE, 40, 120
- Farbe, 2, 10  
Feststoffgehalt, 118  
Film, 87, 93  
Flockungsmittel, 21  
Fluor, 16  
frozen micelle, 21, 43, 59
- Gefrier-Tau-Stabilität, 2, 15  
Gefriertrocknung, 119  
Gel, 67, 88  
Gelatine, 7  
Geleffekt, 13, 90  
Gelpermeationschromatografie, 116  
Glasreaktor, 105  
Glasübergangstemperatur, 22, 31, 82  
Goldsol, 7  
Graftcopolymer, 19  
Grenzfläche, 39  
Grenzflächenaktivität, 66  
Gummibaum, 11
- hairy particle, 64, 76, 88  
Helix-Struktur, 19  
Hevea brasiliensis, 2  
Hexadecyltrimethylammoniumbromid, 6, 16,  
37  
hohlkugelartig, 49
- Hydrierung, 57, 107  
hydrodynamisch, 74, 77, 79, 85, 86, 88, 92  
Hydrophilie, 16  
hydrophobe Modifizierung, 21, 87
- Immobilisierung, 101  
Industrieprodukte, 56  
Inisurf, 17, 48  
Initiator, 11, 32, 39, 103, 117  
Instanttinte, 1  
IR-Spektroskopie, 117  
Irrflug-Statistik, 9
- Kalibrierstandard, 11  
Kaliumperoxodisulfat, 11, 14, 30, 31, 37, 69  
Kalorimeter, 45, 48, 90, 105, 117  
kapillar-hydrodynamische Fraktionierung,  
22, 27, 68, 116  
Katalysator, 101  
Kavitation, 50  
Kegel-Platte-Anordnung, 29  
Kinetik, 11  
Klebstoffe, 10  
Koagulat, 15, 38, 52, 59, 66, 73, 119  
Koagulation, 2, 5  
Kolloid, 1  
Komprimierbarkeit, 81  
Konfigurationsentropie, 9  
Konformation, 47, 66, 76, 88  
Konstruktionswerkstoff, 10  
Konturlänge, 88  
Korona, 79  
Kosten, 41  
kovalente Anbindung, 41  
Kraftmikroskopie, 93, 119  
Kraton, 101
- Lagerstabilität, 15  
Latex, 1, 10, 13, 28, 75  
Lichtstreuung, 22, 24, 73, 115  
limitierte Aggregation, 68, 71, 87  
Löslichkeit, 36  
loop, 87  
lyotrop, 65
- Makroinitiator, 19, 41, 48  
Makromonomer, 19, 20  
Makroradikale, 49  
Materialeigenschaft, 41

- mesoporöse Materialien, 101  
mesoskopisch, 1  
Methylmethacrylat, 11  
Migration, 2, 16  
Mikroemulsionspolymerisation, 13  
Milch, 1, 20  
Mizellbildung, 66  
Mizellbildungskonzentration, 11, 14, 16, 64  
Mizelle, 11, 16, 21  
Modell, 86  
Modellsystem, 3, 4  
molekulares Bild, 86  
Monomer, 11, 89  
Monomerdruck, 12  
Monomertröpfchen, 12  
Monomerverarmung, 11, 13  
Morphologie, 3, 49, 101
- Nanostruktur, 1  
Natriumdodecylsulfat, 6, 16, 37  
nichtionisch, 37, 41, 48  
NMR-Spektroskopie, 117  
Nonylphenol-Ethylenoxid-Addukte, 19  
Nukleierung, 11, 43, 67, 100
- Oberfläche, 39  
Oberflächenenergie, 1  
Oberflächenladungsdichte, 46, 48, 118  
Oberflächenspannung, 12, 36, 46, 49, 52, 64, 65, 119  
Oligomer, 11  
osmotische Kraft, 8  
Oxidation, 46
- Papierbeschichtung, 2  
Particle Charge Detector, 46  
PEGA, 18, 30, 32, 50, 92, 103, 117, 118  
PEGA 200, 33, 37  
PEGA 2000, 48  
pH-Abhängigkeit, 21  
Pigmentverträglichkeit, 15  
Pluronic, 19  
Pluronics, 16  
Poloxamer, 19  
Poly(4-vinylpyridin), 22, 108  
Poly(alkyl-methacrylat-b-sulfoniertes-glycidylmethacrylat), 82  
Poly(diallyldimethylammoniumchlorid-co-acrylamid), 56  
Poly(ethylethylen)-b-poly(styrolsulfonsäure), 22, 57, 59, 64  
Poly(methylmethacrylat)-b-poly(glycidylmethacrylate), 22  
Poly(t-butylstyrol)-b-poly(styrolsulfonat), 21  
Polyelektrolyt, 20, 51, 64, 70, 75, 79, 87, 88  
Polyelektrolyt-Blockcopolymer, 21, 57, 64, 87  
Polyelektrolyteffekt, 21  
Polyethylenglykol, 7, 17, 19, 32, 101, 103  
Polyethylenoxid, 7, 19, 87  
polymeranaloge Reaktion, 57  
Polymerdispersion, 1, 2, 19, 89  
Polymereffekt, 39  
Polymerisationsgrad, 50  
Polymethacrylsäure, 21  
Polymethylmethacrylat-b-polyethylenoxid, 22  
Polysaccharid, 1, 7  
Polyseife, 21  
Polystyrol, 22, 106  
Polystyrol-b-poly(4-vinyl-N-ethylpyridinium-bromid), 21, 53  
Polystyrol-b-polyethylenoxid, 22, 41  
Polystyrol-b-polymethacrylsäure, 21, 57  
Polystyrolsulfonsäure, 51  
Polyurethan Copolymer, 56  
Polyvinylalkohol, 7, 19  
porcupine, 80, 89  
Portland-Zement, 10  
Protein, 1, 20  
PS-PEO-Blockcopolymer, 20, 41
- Quaternisierung, 53, 54, 108
- Radikal, 11  
radikalische Polymerisation, 11  
Radikalzahl, 13, 14, 49  
random closed packing, 85  
Reaktionsgeschwindigkeit, 12, 23, 90  
Reaktionsgeschwindigkeits-Umsatz-Profil, 90  
Reaktionskalorimetrie, 22  
Redispergierbarkeit, 1, 7  
redoxinitiiert, 49  
Referenzansatz, 30, 52, 73, 105  
Rekursionsformel, 13  
Rheometer, 29, 38, 72, 83

- ringlet, 89
- Ringmethode, 36, 52
- Rost, 17
  
- Salz, 53, 69, 76, 78, 79, 82, 86, 88
- Salzstabilität, 2, 15
- Schergeschwindigkeit, 39, 72, 84
- Scherverdickung, 28
- Scherverdünnung, 28, 38, 53, 84
- Scherviskosität, 29
- Schichtdicke, 85, 88
- Schutzkolloid, 7
- Sicherheitsaspekt, 23
- Silicon, 16
- spherical polyelectrolyte brush, 79
- Stabilisator, 1, 3, 15, 17, 19, 40, 51, 60, 61, 63, 66, 82, 87, 89, 106
- Stabilisatoreffektivität, 4
- Stabilisatorgehalt, 43
- Stabilisierung, 3, 5
- Stabilität, 46
- stabilitätsneutral, 15, 32, 63
- Stachelschwein, 80
- sterisch, 6, 7, 48, 92
- Styrol, 11, 14
- Sulfonierung, 52, 107
- superkritisches Kohlendioxid, 17
- Surfactant, 16
- Surfmer, 17
- Suspensionspolymerisation, 13
- Synperonic, 19
- synthetischer Kautschuk, 10
  
- Tamol, 56
- Tapping-Mode, 93
- Teilchenbildung, 3, 11, 90
- Teilchencharakterisierung, 5
- Teilchenwachstum, 11, 12
- Teilchenzahl, 73, 90
- Temperaturstabilität, 15
- Tensid, 11, 16, 21, 61
- Tetronic, 19
- Textilbeschichtung, 16
- Theorie, 9
- thermodynamische Stabilität, 7
- thermodynamisches Gleichgewicht, 16
- Titration, 53
- train, 87
  
- Transmissionselektronenmikroskopie, 22, 31, 68, 116
- Transportphänomen, 27
- Transsurf, 17
- Triblockcopolymer, 16, 20, 101
  
- Übergang, 81
- Ultrafiltration, 46, 62, 118
- Ultraschall, 68
- Ultrazentrifugation, 62
- Umsatz, 12
- Umschaltung, 20
- Umweltproblematik, 41
- UV-Spektroskopie, 117
  
- V 50, 31, 37
- VA 80, 20
- Verdicker, 88
- Verseifung, 108
- Vinylchloridpolymerisation, 14
- Viskoelastizität, 93
- Viskosität, 27, 38, 71, 83, 118
  
- Wärmebilanz, 23
- Wärmefluß, 23
- Wasserbasis, 2
- Wasserlöslichkeit, 32, 53, 54
- Wasserstoffbrückenbindung, 19
  
- Zeit-Umsatz-Kurve, 23
- Zeitkorrelationsfunktion, 25
- Zeitstabilität, 15
- Zellmarkierung, 11
- Zerfallskinetik, 34
- Zero-One-System, 13
- Zusammenfassung, 97
- Zylindermizelle, 22, 59

# Danksagung

Allen, die mir bei dieser Arbeit geholfen haben, danke ich ganz herzlich, insbesondere meinem Chef, Dr. sc. Klaus Tauer für das spannende Thema und für zahlreiche wissenschaftliche und *nicht-wissenschaftliche* Diskussionen.

meinem *großen* Chef, Prof. Dr. Dr. Markus Antonietti für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am MPI anfertigen zu können, und seine Unterstützung.

meinem Drittgutachter Dr. Wolf-Dieter Hergeth.

Dr. Stephan Förster und seinen MitarbeiterInnen Walter Leube, Nadja Hermsdorf und Ines Below für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit. Ohne die Anionik-Abteilung würde es die *porcupines* nicht geben.

Dr. Antje Wenzel für die Überlassung ihres Poly(4-vinylpyridins) und wertvolle Tips.

Rona Pitschke und Dr. J. Hartmann für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Matthias Regenbrecht für die AFM-Aufnahmen. Obwohl es immer *nur* Kugeln waren ...

Dr. Kerstin Riedelsberger für die *unendlich langen* Stunden vor dem NICOMP. *Jut, det ward ...*

Dr. U. Seifert für sein Interesse, sich theoretisch mit den *porcupines* auseinanderzusetzen und für wertvolle Hinweise.

Dr. Helmut Cölfen und B. Zilske danke ich für ihre Unterstützung bei Messungen mit der Ultrazentrifuge.

H.-J. Schanze, H. Pitas für die schnelle Lösung bei elektronischen Problemchen und der Werkstattmannschaft: R. Lutsch, S. Mösche und W. Nierenz für die Erledigung technischer Wehwehchen.

J. Moskalenko für die vielen GPC's, I. Zenke für die schnellen NMR's und unserem Glasbläser, G. Möller für die Hilfe bei unvermeidlichen Scherben.

T. Heinze und der Firma Th. Goldschmidt AG für Polymerproben.

Heiko Oberdiek für sein Engagement bei  $\LaTeX$ -Problemen und den perfekten Lösungen.

R. Rafler, S. Pirok und B. Klein, die immer halfen, wo sie konnten.

dem BMBF und der MPG für finanzielle Unterstützung.

Der *Latex*-Crew, Roland Deckwer und Carsten Schellenberg, wünsche ich viel Erfolg (auch beim Designen neuer T-Shirts ...).

All denjenigen, die hier nicht genannt sind, danke ich für das Zusammenleben in Teltow und das offene Ohr.