

Klaus Tauer

Skripte

Polymerdispersionen

Sommersemester 2007

# Was sind Polymerdispersionen?

## Allgemeine Definitionen

Polymerdispersionen sind kolloidale Systeme in denen Polymere in einer kontinuierlichen Phase fein verteilt (dispergiert) vorliegen.

Kolloidale Systeme sind generell durch zwei Eigenschaften charakterisiert: Heterogenität und Dispersität.

Heterogenität bedeutet die Koexistenz von verschiedenen Phasen und ist ein qualitatives Merkmal.

Dispersität ist ein quantitatives Merkmal und kennzeichnet den Grad der Zerteilung des heterogenen Zustandes und ist definiert als der reziproke Wert der charakteristischen Länge der dispergierten Objekte.

Daneben sind aber auch die Gestalt und die Größe der dispergierten Objekte sowie die Grenzfläche pro Masse dispergierter Phase entscheidend für eine quantitative Charakterisierung.

Heterogenität und Dispersität bewirken zusammen die energetische Charakterisierung einer Dispersion, da sie beide die Existenz einer Grenzflächenspannung ( $\sigma$ ) und einer freien Grenzflächenenergie ( $\Delta G_I$ ) definieren. (Die Grenzflächenspannung ist eine spezifische Grenzflächenenergie und nicht die Grenzflächenenergie selbst).

Die Zusammengehörigkeit der Begriffe Heterogenität und Dispersität erfordert, dass das Material der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase unlöslich ist. Daraus folgt unmittelbar, dass die Grenzflächen in Dispersionen aus allen möglichen Kombinationen von Materialien und Aggregatzuständen - außer der Kombination Gas- Gas - bestehen können (vgl. Tabelle 1).

Während der meisten Polymerisationen ändert sich die Natur des dispergierten Systems bedingt durch die Umwandlung eines gasförmigen oder flüssigen Monomers in ein festes (oder flüssiges) Polymer.

Beispiele für entsprechende Polymerisationsprozesse sind: katalytische Gasphasenpolymerisationen an festen Katalysatoren, Polymerisationen in Poren von Festkörpern wie bspw. Zeolithen oder in Zwischenschichten von Schichtsilikaten bzw. auch Muschelschalen, Polymerisationen in kontinuierlichen wässrigen Phasen wie Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisationen.

Im täglichen Gebrauch wird der Begriff 'Dispersion' hauptsächlich für Systeme mit flüssigen kontinuierlichen Phasen gebraucht. In diesem Sinn und aus kolloidchemischer Sicht beschäftigen sich Heterophasenpolymerisationen hauptsächlich mit Emulsionen und Suspensionen.

Eine Polymerdispersion wird auch häufig als 'Latex' bezeichnet. 'Latex' kommt aus dem Lateinischen und bedeutet 'Flüssigkeit' und geht zurück auf das griechische Wort 'látax', was soviel wie 'Tropfen' bedeutet. 'Latex' ist heutzutage ein Oberbegriff zur Bezeichnung von allen Arten von Polymerdispersionen.

In dieser Vorlesung beschreiben die Begriffe 'Latex', 'Polymerdispersion' und 'Polymersuspension' austauschbar den kolloidalen Zustand. Synonyme für die kontinuierliche Phase sind 'homogene Phase', 'Dispersionsmittel' und 'Serum'.

Jede Flüssigkeit, in der das dispergierte Material unlöslich ist, kann als Dispersionsmittel verwendet werden; aber Wasser ist - aus Kosten-, Sicherheits- und Umweltgründen - bei weitem das wichtigste. Dennoch besitzen auch organische Flüssigkeiten als Seren eine gewisse Bedeutung, insbesondere für die Herstellung von monodispersen Latices mit Teilchengrößen oberhalb von 1  $\mu\text{m}$ .

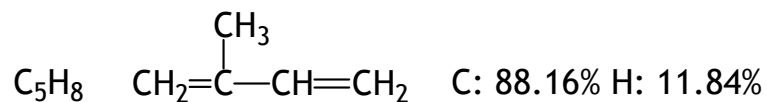
Einige Bemerkungen zur Geschichte von Polymerdispersionen

Die Mayas in Südamerika haben bereits im 16. Jahrhundert vor Christus den Saft von Bäumen zur Herstellung von vielen nützlichen Dingen wie Gummibällen, Klebstoff, wasserdichte Bekleidung, Medizin und vieles andere mehr genutzt. Dieser Saft wurde von den Mayas 'caa o-chu' genannt, was soviel wie 'weinendes Holz' bedeutet und woraus später das französische Wort für Gummi 'caoutchouc' abgeleitet wurde.

Es gibt auch keinen Zweifel darüber, dass die Entwicklung der Polymerwissenschaften maßgeblich von den Polymerdispersionen beeinflusst wurde; maßgeblich bedingt durch die Untersuchungen der Eigenschaften des Naturgummis.

Die ersten Stückchen Naturgummi hat *Kolumbus* von seiner zweiten Amerikareise im 16. Jahrhundert nach Europa gebracht und die erste Probe von Naturlatex kam in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts auf den alten Kontinent. Das Interesse an Kautschuk in Europa wurde maßgeblich durch die Berichte von den beiden Franzosen *de la Condamine & Fresneau* über deren Südamerikareise 1736 und ihren Erfahrungen mit dem Naturlatex und den daraus gewonnenen Produkten, die 1751 in den *Memoires de l'Academie Royale des Sciences* publiziert wurden, gefördert.

Dann war es *Michael Faraday* (auch ein Vater der Kolloidchemie wenn wir an die Edelmetallsole denken, die noch heute in London bewundert werden können), der 1826 die exakte chemische Zusammensetzung des Naturgummis als Kohlenwasserstoff veröffentlichte, nachdem er die Trennung des Polymeren von der kontinuierlichen Phase und den anderen Bestandteilen mit praktisch den gleichen Methoden durchgeführt hat, die wir auch heute noch verwenden.



Naturgummi: Polyisopren

Nach der Entdeckung der Vulkanisation 1839 durch *Charles Goodyear* wuchs die Bedeutung von Naturlatex als Rohstoff rasant.

30 Jahre später, 1869, isolierte *C. Greville Williams* durch zersetzende Destillation die Zersetzungsprodukte des Kautschuks, er nannte den leichtesten (den mit dem niedrigsten Siedepunkt) *isopren* und schlussfolgerte, dass Naturkautschuk aus Polyisopren besteht. [Der Begriff 'polymer' wurde bereits 1832 von *Berzelius* eingeführt.]

Ende des 19. Jahrhunderts (in den 1890er Jahren) wurde erstmal die Synthese von Polyisopren aus Isopren berichtet; durch Erhitzen des Monomers im Autoklaven.

1912 wurde das erste Patent über eine Heterophasenpolymerisation angemeldet - Mutter Natur wurde mehr oder weniger erfolgreich kopiert. [Erfinder *Kurt Gottlob*, Farbenfabriken vorm *Friedrich Bayer & Co.* in Leverkusen b. Köln a. Rh. und in Elberfeld, Patent-# Deutsches Reich 254672].

Während der folgenden zwei Dekaden wurde die Heterophasenpolymerisation durch die Entwicklung besserer Stabilisatoren / Emulgatoren und die Erfindung von thermischen Initiatoren immer mehr verbessert.

Während der 1930er Jahre gab es in Deutschland ungefähr eine handvoll kommerzieller Produkte basierend auf Heterophasenpolymerisationstechniken. Nach dem 2. Weltkrieg stieg deren Zahl rasch an. So gab es bspw. in den USA 1951 bereits über 200 Produkte basierend auf dieser Technologie.

### Arten von Polymerdispersionen

Alle Arten von Polymeren können in den Zustand einer Polymerdispersion überführt werden. Wasserlösliche Polymere erfordern organische kontinuierliche Phasen.

Der Oberbegriff 'Polymerdispersion' kann anhand eines Stammbaumes recht anschaulich erklärt werden.

'**Primäre Dispersionen**' oder 'primäre Latices' sind das direkte Ergebnis von Heterophasenpolymerisationen und werden in **natürliche Latices** und **synthetische Latices** unterteilt.

'**Sekundäre Dispersionen**' werden hergestellt durch die Überführung von Polymeren, die auf eine beliebige andere Art erhalten wurden, in den dispergierten Zustand. Sogenannte '**künstliche Latices**' (artificial latexes) werden erhalten durch Dispergierung eines Polymers oder einer Lösung eines Polymers in Wasser. Wird eine Polymerlösung verwendet kann die zuerst gebildete Emulsion durch verdampfen des Lösungsmittel in einem weiteren Schritt in eine Polymerdispersion umgewandelt werden.

Es sind hauptsächlich drei Gründe für die Entwicklung von **künstlichen Latices** verantwortlich:

- es ist ökonomischer feste Polymere zu transportieren als deren Dispersionen, die ungefähr 50 Masse-% Wasser enthalten, welches in der endgültigen Anwendungsform nicht mehr benötigt wird;
- es gibt Polymere mit bestimmten Werkstoffeigenschaften, die nicht durch Heterophasenpolymerisationstechniken hergestellt werden können (wie Polyurethane oder chloresulfonierte Polyolefine), deren Anwendung als Polymerdispersion aber vorteilhaft ist;
- es ist häufig einfacher Polymerdispersionen, deren Teilchen Komposite sind (anorganisch oder organische Materialien + Polymer, oder zwei Polymere) über Emulgierprozesse herzustellen als direkt durch Heterophasenpolymerisation

**Blockcopolymeren** in selektiven Lösungsmitteln für einen Block sind nichts weiter als sterisch oder elektrosterisch (je nach der Natur des lyophilen Blocks) stabilisierte Latexteilchen, die hauptsächlich den sekundären Dispersionen zuordenbar sind (Synthese über ionische oder kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken in Lösung). Neuere Techniken gestatten allerdings die direkte Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren und Blockcopolymereteilchen durch Heterophasenpolymerisation (siehe auch Punkt 13).

Zu den sekundären Polymerdispersionen gehören auch '**polymere kollidale Komplexe**', die durch Wechselwirkung von zwei in der kontinuierlichen Phase löslichen Komponenten, von denen mindestens eine ein Polymer ist, entstehen. Um die Ausfällung und die Bildung von makroskopischem Koagulat zu vermeiden, sollte das Polymer ein Copolymer sein, das aus wechselwirkenden (komplexbildenden) und nicht wechselwirkenden aber dafür stabilisierenden Einheiten besteht.

Ökonomische Bedeutung von Polymerdispersionen / Heterophasenpolymerisationen

Polymerdispersionen sind seit ihrer kommerziellen Nutzbarmachung ein wichtiger Bestandteil im Polymergeschäft. Ihre Eigenschaften können den vielfältigsten Applikationsbedingungen angepasst werden.

Polymerdispersionen beeinflussen viele Industriezweige aber auch unser tägliches Leben, ohne das wir es immer bewusst wahrnehmen.

Mittels verschiedenster Heterophasenpolymerisationstechniken werden in Reaktoren mit einer Größe von wenigen Millilitern bis hin zu 200 m<sup>3</sup> hochwertige Polymere sowohl für Massenanwendungen als auch für ganz spezifische Anwendungen hergestellt.

Die ökonomische Bedeutung von Polymerdispersionen ist nicht einfach zu quantifizieren. Es gibt auf der einen Seite den direkten Nutzen und auf der anderen Seite den Nutzen, der durch den Einsatz von Polymerdispersionen in verschiedenen Produkten deren Nutzen bzw. Wert erst ermöglicht wird.

Ungefähr 25 % der gesamten Polymerproduktion wird durch Heterophasenpolymerisationstechniken hergestellt. Dies entspricht  $50 \cdot 10^6$  metric tons pro Jahr weltweit. Die gesamte Polymermenge entspricht einem Wert von ca. 200 Milliarden Euro und folglich entfallen ca. 50 Milliarden Euro auf Polymere hergestellt durch Heterophasenpolymerisation.

### Charakteristik von Polymerdispersionen

Polymerdispersionen sind durch eine mittlere Größe der dispergierten Teilchen charakterisiert ( $D$ ). Für sphärische Teilchen ist der Durchmesser diese charakteristische Größe.

Die Kugelgestalt der Teilchen ist eine Folge der Minimierung der freien Energie, speziell der freien Oberflächeenergie. Die Kugelgestalt hat bei gegebener Zusammensetzung die kleinste Oberfläche pro Masse.

Dies erfordert allerdings Beweglichkeit der Polymermoleküle in den Teilchen, d.h. die Glasübergangstemperatur ist (deutlich) niedriger als die Polymerisationstemperatur. Diese Beweglichkeit wird im Verlauf von Heterophasenpolymerisationen durch die Quellung der Teilchen mit Monomer für praktisch alle Monomer - Polymer - Kombinationen garantiert, da die meisten Monomere gute Lösungsmittel für ihre Polymere sind.

Auch die Kombination Vinylchlorid (VC) - Polyvinylchlorid (PVC) führt zu sphärischen Teilchen obwohl VC kein Lösungsmittel für PVC ist (Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter,  $\chi_{m,p}$  ist zwischen 0.9 und 1). PVC quillt im Gleichgewicht mit ca 35 Vol-% VC-Monomer.

Eine Ausnahme ist die Kombination Acrylnitril (AN) / Polyacrylnitril (PAN). AN quillt PAN nur minimal ( $\chi_{m,p} > 1$ ) und aus diesem Grund entstehen bei Heterophasenpolymerisationen von AN in Wasser als kontinuierlicher Phase 'verschrumpelte' Gebilde allerdings mit kolloidalen Dimensionen. Außerdem ist AN mit Wasser mischbar.

Der Vergleich zwischen 1g makroskopischem und 1g dispergiertem Polystyrol verdeutlicht die Besonderheiten von Polymerdispersionen und erlaubt die anschauliche Einführung charakteristischer Größen.

Eine makroskopische Kugel aus Polystyrol mit einer Masse von 1g hat einen Durchmesser ( $D$ ) von 1,22 cm und eine Oberfläche ( $A_p$ ) von 4,676 cm<sup>2</sup>. Dieses eine Gramm Polystyrol zerteilt in nanoskopische Teilchen mit  $D = 50 \text{ nm} = 50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  wird dann durch  $1,455 \cdot 10^{16}$  Teilchen repräsentiert, die eine Gesamtoberfläche von  $A_p = 1,143 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$  haben.

Eine andere wichtige Größe ist die Teilchengröße bei gegebener Molmasse eines Polymermoleküls oder die Molmasse pro Teilchen.



## Eigenschaften einer Modelldispersion:

- Volumenanteil disperse Phase  $\phi_{dp} = 0.5$
- Dichte der dispergierten Phase  $\rho_{dp} = 0.9$
- SDS als Emulgator (Molmasse  $M_S = 288.4 \text{ g/mol}$ )
- Flächenbedarf pro SDS Molekül  $a_s = 0.5 \text{ nm}^2$
- Kritische Mizellbildungskonzentration SDS  $cmc = 10^{-2} \text{ M}$
- Volumen der Teilchen ist  $v$
- Druck im Inneren eines Teilchens  $P_d = 10^5 \text{ N/m}^2$
- Grenzflächenspannung  $\sigma = 10^{-2} \text{ N/m}$
- Größe eines Moleküls der dispergierten Phase  $D_{dp} = 0.7 \text{ nm}$

## Charakteristische Größen:

Spezifische Oberfläche  $A_{spec} = \frac{6}{D} \cdot 10^9$  Quadratmeter pro Kubikmeter Dispersion ( $\text{m}^2/\text{m}_d^3$ )

Teilchenzahl  $N = \frac{\phi_{dp} \cdot 6}{\pi \cdot D^3} \cdot 10^{27}$  pro Kubikmeter Dispersion ( $\text{m}_d^3$ )

Mittlerer Abstand zwischen zwei Teilchen  $d_{pp} = \sqrt[3]{\frac{1}{N}}$  (m)

Masse Emulgator pro Masse disperser Phase  $W_{surf,t} = \frac{10^2 \cdot M_S}{\phi_{dp} \cdot \rho_{dp}} \left( cmc + \frac{A_{spec}}{N_A \cdot a_s} \right)$

Oberflächenmoleküle pro Gesamtzahl per Teilchen  $n_s = 10^2 \cdot \left( 1 - \frac{(D - 2 \cdot D_{dp})^3}{D^3} \right)$

Grenzflächenenergie an Gesamtenergie eines Teilchens  $\Phi_{SE} = \frac{\sigma \cdot A_{spec}}{\sigma \cdot A_{spec} + P_d \cdot v}$

**Zum Vergleich:** ein Fußballfeld ist ungefähr  $10^4 \text{ m}^2$  groß und ein Fußball hat nur  $8,75 \cdot 10^{-7} \%$  Anteil Oberflächenmoleküle wenn er aus Vollgummi bestehen würde.

Polymerdispersionen und Polymerteilchen sind modular aufgebaut.

Polymerdispersionen enthalten Komponenten unterschiedlicher Lyophilie. Lyophilie bedeutet solvatisiert sein bzw. die kontinuierliche Phase lieben; Antonym: Lyophobie. Hydrophile und hydrophobe Materialien können in Dispersionen scheinbar vereinheitlicht werden.

## Stabilisierung von Polymerdispersionen

### Allgemeine Bemerkungen und Grundlagen

Die Struktur der Materie und die Stabilität eines jeden Aggregatzustandes sind durch Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen den Atomen, Molekülen und Teilchen bestimmt. Wechselwirkungsenergien dominieren das Universum.

Generell: Abstoßung und Anziehung sowohl in elektrisch geladenen und neutralen Systemen

Wechselwirkungen auch zwischen Teilchen mit abgesättigten Valenzen (Verflüssigung / Erstarrung von Edelgasen, molekulare Verbindungen); van der Waals 1873.

Allgemein gilt: Stabilität ist gegeben, wenn die freie Mischungsenergie negativ ist. In diesem Sinn gibt es zwei Arten von Kolloiden: lyophobe und lyophile. Lyophile Kolloide wechselwirken stark mit der kontinuierlichen Phase und lyophobe schwach oder gar nicht. Lyophile Polymerdispersionen: Blockcopolymere oder Blockcopolymerteilchen in selektiven Lösungsmitteln; Lyophobe Polymerdispersionen: nackte Polymere in einem Nicht-Lösungsmittel benötigen einen Vermittler / Mediator in Form eines Tensids / Emulgators / Surfactants.

Die freie Überschussenergie (excess energy) der Grenzfläche  $\Delta G_I = \sigma \cdot A_P$  in heterogenen oder kolloidalen Systemen ist die Triebkraft für eine diesen Systemen innewohnende Tendenz ihre Grenzfläche zu verringern. Dadurch ist die Stabilität kolloidaler Zustände permanent und akut gefährdet - sie nutzen jede Chance, ihre freie Grenzflächenenergie zu verringern (sie sind metastabil). Spezielle Vorkehrungen sind notwendig dieser Tendenz entgegenzuwirken.

An den Stabilisator / Mediator (Vermittler) wird nur eine Anforderung gestellt: er muss mit den Molekülen der kontinuierlichen Phase wechselwirken und am besten in der kontinuierlichen Phase löslich sein.

Der Umkehrschluss ist die Bancroft'sche Regel, die besagt, dass bei Emulgierprozessen die Phase dispergiert wird, in der der Stabilisator die geringere Löslichkeit hat.

Entscheidend für ein Verständnis der Stabilität von kolloidalen Systemen sind die Wechselwirkungen zwischen Atomen, Molekülen, und Teilchen. Die meisten Wechselwirkungen sind elektromagnetischer Natur, wobei für Kolloide elektrische bzw. elektrostatische Wechselwirkungen eine dominierende Rolle spielen. Diese Art der Wechselwirkung bedarf nicht immer Ladungen sondern sie findet auch zwischen elektrisch neutralen Stoffen statt, da jedes Atom polarisierbar (Verschiebung der Lage der Elektronenhülle relativ zum Atomkern) ist. Diese Wechselwirkungen / Kräfte werden als van-der-Waals Wechselwirkungen / Kräfte bezeichnet; es sind anziehende Wechselwirkungen / Kräfte und entscheidend am Aufbau der Materie / unserer Welt beteiligt.

Man unterscheidet:

- **Keesom** Wechselwirkung / Kraft zwischen permanenten Dipolen (Orientierungswechselwirkung)
- **Debye** Wechselwirkung / Kraft zwischen einem permanenten und einem induziertem Dipol (Induktionswechselwirkung)
- **London** Wechselwirkung / Kraft bedingt zwischen fluktuierenden Dipolen (Dispersionswechselwirkung).

Die van-der-Waals Wechselwirkungen folgen alle einer Energie - Abstand - Funktion und sind summarisch durch die sogenannte Hamaker - van-der-Waals Konstante, die eigentlich eine Energie ist, charakterisiert.

Als am allgemeingültigsten sind die London'schen Dispersionswechselwirkungen (sie sind quantenchemischer Natur) zu betrachten.

### **Elektrostatische Stabilisierung**

Diese Art der Stabilisierung ist von besonderer Bedeutung für kontinuierliche Phasen mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten / elektrischen Permittivität (DK;  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ ). [ **$\epsilon_r$ -Werte Toluol: 2,8; Methanol: 33; Wasser: 80; Formamid: 109**]

Der Grund hierfür liegt in der fundamentalen Längenskala des Coulomb - Gesetzes der Bjerrum - Länge. Ist der Ladungsabstand ( $d_{pp}$ ) kleiner als  $\lambda_B$ , dominiert elektrostatische Wechselwirkung; im anderen Fall ( $d_{pp} > \lambda_B$ ) ist die elektrostatische WW-Energie nicht in der Lage die Brown'sche Bewegung der Ladungen / Teilchen zu stoppen.

Ladungen können in kolloidalen Dispersionen durch verschiedene Prozesse entstehen, entsprechend der Natur der dispergierten und der kontinuierlichen Phase.

Ladungen entstehen praktisch in allen heterogenen Systemen unabhängig von deren Zusammensetzung solange nur die Dielektrizitätskonstanten der beteiligten Materialien (d.h. der dispergierten und der kontinuierlichen Phase) unterschiedlich sind. Unterschiede in den  $\epsilon$ -Werten bedingen die Ausbildung eines Kontaktpotenzials; das Vorzeichen der Aufladung wird dabei entsprechend der **Coehn'schen Regel** durch die Größe der Dielektrizitätskonstanten bestimmt.

Nach der Coehn'schen Regel laden sich elektrische neutrale Polymerteilchen bei Kontakt mit Wasser negativ auf.

Gleichsinnig geladene Teilchen stoßen sich ab.

Um die elektrisch geladenen Teilchen bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, in der die Ionen (Coionen und Gegenionen) in charakteristischer Weise verteilt sind.

Die Gesamtwechselwirkung elektrostatisch stabilisierter Teilchen wird durch die DLVO - Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek 1941 / 1948) beschrieben und besteht aus der **Summe von van-der-Waals - Anziehung und elektrostatischer Abstoßung**. Eine wichtige Näherung ist die Annahme identischer sphärischer Teil-

chen mit einem Durchmesser, der groß genug ist, damit die Derjaguin - Näherung gültig ist (nicht-weitreichendes Potenzial im Vergleich zur Teilchengröße,  $d_{pp} \ll D$ ).

Kernstück der DLVO-Theorie ist eine charakteristische Wechselwirkungsenergie - Abstand Funktion.

Die folgenden Bilder illustrieren die Wechselwirkung zwischen geladenen Latexteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße und der Ionenstärke (Salzkonzentration, NaCl). Beide Parameter ( $D$  und  $C_{salt}$ ) haben einen starken Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie.

Das Maximum bei kleinen Abständen ( $d_{pp} < 10$  nm) wird häufig primäres Maximum genannt. Es verhindert, dass die Teilchen im primären Minimum bei noch kleineren Abständen irreversibel koagulieren. Die Tiefe des primären Minimums entspricht in etwa zweimal dem Beitrag der Dispersionswechselwirkungsenergie an der Oberflächenenergie der Teilchen.

Die Höhe des primären Maximum ist umso größer je größer die Teilchen bei gegebener Ionenstärke sind und umso kleiner je höher die Ionenstärke bei gegebener Teilchengröße ist.

## Stabilisierung durch Polymere

### Stabilisierung durch gebundene Polymere

Lyophile Gruppen in Polymeren, die an den Teilchen kovalent oder adsorptiv gebunden sind, können beträchtlich zur Stabilität von Polymerdispersionen beitragen. Sind die lyophilen Gruppen ungeladen spricht man von sterischer Stabilisierung und sind sie geladen von elektrosterischer Stabilisierung.

### Sterische Stabilisierung

Die Ursache für die Stabilisierung kann entweder enthalpisch oder entropisch oder eine Mischung von beiden sein und kann im Rahmen der Theorie der Polymerlösungen verstanden werden.

Ist die kontinuierliche Phase nichtpolar und die Wechselwirkungen mit dem stabilisierenden Polymer nur schwach ist die Stabilität durch entropische Effekte (Konfigurationsentropie) dominiert. Enthalpische Effekte sind in polaren kontinuierlichen Phasen von größerer Bedeutung.

Entscheidend ist die Änderung der Mischungsenergie für das Stabilisatorpolymer in der Überlappungsregion bei sich annähernden Teilchen. Die sich erhöhende Konzentration an Stabilisatorpolymer bewirkt die Ausbildung einer osmotischen Kraft, die kontinuierliche in die Überlappungsregion pumpt und die Teilchen auseinanderdrückt.

Ein sterisches Abstoßungspotential muss die Konzentration der stabilisierenden Polymerketten ( $C_{s,l}$ ) im Überlappungsbereich  $\left(\Delta R - \frac{d_{pp}}{2}\right)^2$  der Teilchen sowie entropische Beiträge ( $\Psi$ ) und Wechselwirkungen des stabilisierenden Polymers mit der kontinuierlichen Phase ( $\chi_{s,cp}$ ) berücksichtigen.

Polyethylenglykole haben als **sterische bzw. nicht-ionische** Stabilisatoren enorme Bedeutung erlangt, da sie leicht in beliebiger Molmasse darstellbar sind, mit vielen hydrophoben Gruppen kombinierbar sind und - in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase - sowohl enthalpisch als auch entropisch und in Kombination enthalpisch - entropisch stabilisieren können (siehe auch Emulgatormischungen).

### Stabilisierung durch nicht-gebundene Polymere

Lyophile Polymere können kolloidale Dispersionen auch dann stabilisieren, wenn sie nicht an die Teilchen gebunden sind sondern frei beweglich in der kontinuierlichen Phase gelöst vorliegen.

Diese Art der Wechselwirkung wird als **Verarmungswchselwirkung** (depletion interaction) bezeichnet und kann sowohl stabilisierend als auch destabilisierend sein.

### Elektrosterische Stabilisierung

Elektrosterische Stabilisierung bezeichnet die Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung und ist auf zwei unterschiedlichen Arten möglich.

### Mischungen ionischer und nicht-ionischer Emulgatoren

Da beide Arten der Stabilisierung in unterschiedlicher Weise auf die verschiedensten Gefahren für kolloidale Systeme reagieren, ist ihr kombinierter Einsatz in Polymerdispersionen praktisch unumgänglich. Die meisten kommerziell hergestellten Polymerdispersionen - insbesondere wenn sie als Dispersion angewendet werden sollen - enthalten Mischungen aus ionischen und ionischen Emulgatoren.

Vorteile beim Einsatz von Emulgatormischungen (einige Beispiele):

- Erhöhung der Elektrolytstabilität von Latices (für PVAc-Dispersion - ster. Stab PVAL - CCC gegenüber  $MgSO_4$  wird erhöht von 6 mM auf 400 mM)
- CCC für PVAc-Latices ist bei sterischer Stabilisierung mit PEG<sub>220</sub> unabhängig von der Teilchengröße (D von 30nm bis 230 nm)
- Stabilität gegenüber Elektrolyt ist bestimmt durch den sterischen Stabilisator
- festgebundene sterische Stabilisatoren erlauben eine leichte Redispergierung nach der Flockung
- hochmolekulare sterische Stabilisatoren retardieren die Desorption nur schwachgebundener Emulgatoren

### Elektrosterische Stabilisierung durch Polyelektrolyte

Die Stabilisierung durch partiell geladene Polymere ist die Art der Stabilisierung die in vielen biologischen kolloidalen Systemen vorherrscht; auch im Naturlatex. Es gibt im Wesentlichen zwei Möglichkeiten:

Historisch gesehen ist die Stabilisierung von Kolloiden durch PEL-Bürsten die jüngste Art. Gerade diese Art aber ist ein gutes Beispiel für die Vorteile einer elektrosterischen Stabilisierung gegenüber der reinen elektrostatischen Stabilisierung mit nur einer oder einer geringen Zahl an Ladungen im lyophilen / stabilisierenden Teil des Stabilisators.

### Elektrosterische Stabilisierung durch PEL - Bürsten

Seit Anfang der 1990er Jahre ist durch theoretische Untersuchungen von PINCUS bekannt, dass an kolloidalen Teilchen gebundene Polyelektrolyte diesen Teilchen

eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Elektrolyten (Salzzusatz) verleihen, wenn die Bürstenlänge groß gegenüber dem Kernradius ist ( $\Delta R > D/2$ ). Die exponentielle Abhängigkeit von der Salzkonzentration aus der DLVO - Theorie ändert sich in eine Potenz-Abhängigkeit mit einem Exponenten kleiner 1.

Das von PINCUS vorhergesagte Verhalten wurde von uns tatsächlich beobachtet.

### Stabilität und Flockung / Koagulation

Koagulation findet statt, wenn die abstoßenden Wechselwirkungen schwächer als die anziehenden Wechselwirkungen sind und das maßgeblich für die Stabilisierung verantwortliche primäre Maximum in der Wechselwirkungsenergie - Abstands - Kurve überwunden werden kann. Die Teilchen kommen dann so dicht zusammen, dass sie in das primäre Minimum fallen, wo die Dispersionsenergie viel größer als die Abstoßungsenergie ist.

Man unterscheidet zwei Arten von Flockungs- / Koagulationsprozesse: perikinetische und orthokinetische Koagulation.

Wenn die Bedingungen so sind, dass Koagulation stattfinden kann ( $V_{int} < 0$ ), wird häufig eine Abhängigkeit der Morphologie der **Koagulationsstrukturen** (wenn die Teilchen nicht koaleszieren bzw. zusammenfließen können) von den hydrodynamischen Bedingungen beobachtet.

### Optimale Stabilisierung von Polymerdispersionen und Heterophasenpolymerisation

Eine effektive, das heißt eine der speziellen Aufgabe oder dem speziellen Problem angepasste Stabilisierung von Polymerdispersionen erfordert neben theoretischem Wissen auf den Gebieten der physikalischen Chemie und Polymerchemie auch eine ganze Menge von Erfahrung.

Jede Heterophasenpolymerisationstechnik und jede spezielle Applikation einer Polymerdispersion erfordert auch eine spezifische Art der Stabilisierung der Polymerpartikel.

Die **Stabilisierung** von Polymerdispersionen ist sowohl eine **Wissenschaft** aber auch eine **Kunst**.

## Quellung / Sorption

### Allgemeine Bemerkungen und Grundlagen

Unter Quellung verstehen wir im Kontext der Vorlesungsreihe die Aufnahme von Fremdstoffen (Gas, Flüssigkeit, Feststoff) durch einen polymeren Körper beliebiger Geometrie und vorerst auch noch beliebiger Größe.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass es sich makroskopische und kolloidale Körper unterschiedlich verhalten.

Der Unterschied ist eine direkte Konsequenz des kolloidalen Zustandes, der - entsprechend unserer Definition - als charakteristisches Merkmal hat, dass die freie Oberflächenenergie entscheidend den energetischen Zustand bestimmt. Es ist die freie Oberflächenenergie, die bedingt, dass sich die Latexteilchen auch, wenn das Quellungsmittel ein gutes Lösungsmittel für das Polymer ist, nicht auflösen sondern nur eine bestimmte Menge aufnehmen. Ein interessantes Phänomen der Kolloidchemie.

Im Idealfall tritt keine Desintegration der ungequollenen Ausgangskörper auf, d.h., für den hier interessanten Fall, dass die Zahl der Polymerketten ( $n_{\text{pol}}$ ) konstant bleibt.

Von Bedeutung sind nicht nur reine Quellungsmittel sondern auch Gemische.

Untersuchungen zur und ein Verständnis der Quellung sind von grundlegender Bedeutung.

Während und in Folge der Quellung ändern sich eine Reihe charakteristischer Größen.

### Quellung von Latexteilchen - einige theoretische Betrachtungen

Es geht darum, den hier schematisch gezeigten Prozess des Volumenzuwachses der Teilchen zu quantifizieren.

Unter diesen Bedingungen folgt als einfachste 'Theorie' für die Beschreibung der Quellung von Latexteilchen die 1954 von Morton, Kaizerman, Altier (MKA) abgeleitete Gleichung für nicht - vernetzte Latexteilchen. Diese Gleichung setzt die Mischungsenergie zwischen Polymer und Quellungsmittel der Oberflächenenergie der Teilchen gleich.

Eine analytische Lösung der MKA - Gleichung als  $\phi_1 = f(r)$  ist nicht möglich!

Nach diesen Betrachtungen hängt die Quellung der Latexteilchen sehr stark von der Grenzflächenspannung, der Teilchengröße, der Temperatur, dem Verhältnis der Molvolumina Polymer / Quellungsmittel (entspricht in etwa der Kettenlänge bzw. dem Polymerisationsgrad des Polymers) und dem Molvolumen des Quellungsmittels ab. Diese Abhängigkeiten sind qualitativ experimentell bestätigt.



Ein Vergleich der experimentellen Werte mit denen nach der MKA - Theorie berechneten Werten offenbart die Schwächen dieser einfachen theoretischen Betrachtungen.

Interessanter Weise können die experimentellen Originaldaten von MKA mit der MKA - Gleichung und vernünftigen Werten für die Grenzflächenspannung gut angepasst werden. MKA verwendeten in ihren Experimenten einen Überschuss an Fettsäure als Emulgator; soviel dass freie Mizellen vorliegen. Die Quellung der freien Mizellen (Solubilisierung) bedingt die von ihnen gemessenen sehr hohen Volumenanteile an Quellungsmittel. Es sind immer Bruttomesungen, die nicht auf einer Analyse einzelner Teilchen basieren.

Die Quellung von reinen Latexteilchen, die keinerlei Tenside enthalten (nur kovalent gebundene Stabilisatorgruppen) ist dagegen nur mit unrealistisch hohen Werten für die Grenzflächenspannung beschreibbar (70 mN/m aber auch 30 mN/m sind für die Latexteilchen zu hoch; aber die Abstufung zwischen den Sulfonat - und den Zucker - Latices ist vernünftig).

MKA - Gleichung ist nur eine grobe; sehr grobe bzw. zu grobe Näherung für die Beschreibung der Quellung von Latexteilchen. Der Grund ist nicht die freie Oberflächenenergie sondern die Unzulänglichkeiten der Flory - Huggins Theorie der Polymerlösungen.

Modifizierungen der MKA - Gleichung sind notwendig und in folgender Weise möglich.

Die experimentellen Quellungsdaten zeigen, dass nach der Quellung eine hochkonzentrierte Polymerlösung vorliegt ( $\phi_1 = 0.5$  heißt eine Polymerkonzentration von größer als 1 g/ml). In hochkonzentrierten Polymerlösungen existiert eine Anziehungskraft zwischen den Polymermolekülen im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 20 Gewichts-%, wie durch Lichtstreuungsmessungen anhand der osmotischen Kompressibilität nachgewiesen wurde:

Außerdem: Volumenvergrößerung von kolloidalen Polymerteilchen durch Quellung ist energetisch ein anderer Vorgang als die Volumenvergrößerung von Gasblasen, Flüssigkeitströpfchen oder Mizellen. Polymerteilchen bestehen aus verhakten Makromolekülketten, die durch die Aufnahme des Lösungsmittels entwirrt werden müssen wozu eine Volumenarbeit (PdV) aufgewendet werden muss.

Die Volumenarbeit PdV ist eine Eigenschaft der kolloidalen Polymerteilchen und muss zusätzlich zur freien Grenzflächenenergie dem kolloidchemischen Beitrag zugefügt werden. Die **modifizierte MKA - Gleichung** lautet dann:

Die Bedeutung von P bzw. der Volumenarbeit:

- Begrenzung der Aufnahme von Quellungsmittel zusätzlich zur freien Grenzflächenenergie. Beide sind notwendig um einen Quellungsgleichgewichtszustand zu erreichen (sie verhindern die Auflösung der Teilchen im Quellungsmittel); sie erhöhen das chemische Potenzial des Quellungsmittels in den Teilchen und gleichen es so dem des reinen Quellungsmittels in der freien Phase an.

- Trägt dem Fakt Rechnung, dass während der Quellung die sich bei diesen hohen Polymerkonzentrationen anziehenden Ketten voneinander entfernt werden müssen.
- $P$  ist der Quellungsdruck der Latexteilchen in Analogie zum Quellungsdruck makroskopischer Gele und ist identisch mit einem osmotischen Druck, wenn die Teilchengrenzfläche als Membran betrachtet wird.
- Quellungsdruck und Volumenarbeit verlieren an Bedeutung wenn der Hauptteil der Quellungsmittelaufnahme durch Mizellen oder durch adsorbierte Schichten niedermolekularer Tenside erfolgt.

Die modifizierte MKA - Gleichung hat einen weiteren Vorteil, der darin besteht, dass die Betrachtung von physikalisch sinnvollen Grenzwerten für die Teilchengröße ( $r$  bzw.  $D \rightarrow \infty$ ) und den Polymervolumenanteil ( $\phi_2 \rightarrow 0$ ) zu den entsprechenden Gleichungen führen.

Die 'klassische' enthalpisch - entropische Quellung von Latexteilchen wird durch eine Reihe von kolloidalen und polymeren Charakteristika beeinflusst: Erhöhung der Teilchengröße und der Temperatur bewirken auch eine Erhöhung des Volumenanteils an Quellungsmittel in den Latexteilchen. Dagegen bewirkt eine Erhöhung der Grenzflächenspannung, der Vernetzungsdichte und des Flory - Huggins Wechselwirkungsparameters eine Verringerung der Gleichgewichtsquellung.

#### Einfluss des Polymerisationsgrades der Polymeren in den Teilchen

Der Parameter  $j_2$  ist von besonderer Bedeutung. Er entspricht dem Verhältnis der Molvolumina Polymer zu Quellungsmittel und entspricht in guter Näherung dem mittleren Polymerisationsgrad des Polymers in den Latexteilchen.

Der enorme Einfluss von  $j_2$  wird anhand der folgenden Ergebnisse von Modellrechnungen verdeutlicht.

Bedingungen für die Modellrechnungen:  $\gamma = 5 \text{ mN/m}$ ;  $\chi = 0.45$ ;  $P = -2.5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ ; je kleiner der mittlere Polymerisationsgrad desto höher ist der Quellungsgrad.

Die Inkorporation von Oligomeren oder niedermolekularen, lyophoben Verbindungen in normale (aus Polymeren bestehenden) Latexteilchen führt ebenfalls zu einer drastischen Erhöhung der Quellungskapazität. Die Gleichung für dieses 3 Komponentensystem wurden 1979 von Ugelstad aufgestellt.

Die niedermolekulare, lyophobe Verbindung (hier mit dem Index 3 gekennzeichnet) dominiert das Quellungsverhalten der Teilchen, wenn sie ausreichend hoher Konzentration anwesend ist; ihre Wirkung ist überwiegend entropischer Natur.

Mittels dieser aktivierten Quellung können die Teilchen mehr als das mehrere tausendfache ihres eigenen Volumens an Quellungsmittel aufnehmen.

Die Triebkraft für diese außerordentlich starke Quellung ist der Entropiegewinn, den die lyophoben Aktivatormoleküle in den Latexteilchen realisieren können, wenn Quellungsmittel sorbiert wird; die Aktivatormoleküle können aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase die Latexteilchen praktisch nicht verlassen.

Schlussbemerkung

Die Quellung kolloidaler Teilchen ist ein äußerst interessantes kolloidchemisches Phänomen mit vielfältigsten Applikationsaspekten.

Beispielsweise können wässrige Latices mit hydrophoben Feststoffen beladen werden, wenn diese als Lösung in mäßig-hydrophoben Lösungsmittel (im folgenden Beispiel Ethylbenzol) zur Quellung eingesetzt werden.

## Nichtradikalische Heterophasenpolymerisationen

### Allgemeine Bemerkungen: Reaktionen in heterogenen Systemen

Alle Besonderheiten, alle Vorteile und alle Nachteile von Heterophasenpolymerisationen beruhen auf der heterogenen Natur des Reaktionssystems. Die Konsequenzen aus der Nichthomogenität des Reaktionssystems sind für Reaktionen - auch für Polymerisationsreaktionen - beträchtlich.

Bei **homogenen Reaktionen** charakterisiert eine mittlere Konzentration den Zustand einer gegebenen Komponente in jedem Volumenelement des Reaktors, das entsprechend größer als eine mittlere Molekülgröße ist, im Rahmen der Genauigkeit von statistischen Fluktuationen. **Das heißt, es gibt ein mittleres, relativ kleines Volumenelement, das jeden beliebigen Ort des Reaktors ausreichend genau repräsentiert.** Die Reaktionsmischung kann unter diesen Bedingungen als örtlich homogen definiert werden. Zur Beschreibung der Kinetik genügt es, sich auf die zeitlichen Änderungen der Reaktionspartner zu konzentrieren.

Für **heterogene Reaktionsbedingungen** ist dieses 'statistisch repräsentative Volumenelement' viel größer und eine mittlere Konzentration für eine gegebene Komponente ist nicht ausreichend. Unter heterogenen Bedingungen sind Verteilungskoeffizienten zwischen den Phasen von entscheidender Bedeutung. Andererseits bedeutet dies auch, dass nicht nur ein mittleres Volumen betrachtet werden kann sondern mindestens drei mittlere Volumina hinsichtlich der Zusammensetzung definiert werden müssen (kontinuierliche Phase, dispergierte Phase, Grenzfläche). Zur Beschreibung der Kinetik genügt die Kenntnis der zeitlichen Änderung der Reaktionspartner alleine nicht aus; es müssen auch die örtlichen Änderungen bekannt sein.

Die Reaktionskinetik und alle Produkteigenschaften werden maßgeblich von der mittleren Größe der (Haupt)Reaktionsorte (d.h. der Größe der Latexteilchen) bestimmt.

### Unterteilung von Polymerisationsreaktionen

Polymerisationsreaktionen können in unterschiedlicher Weise unterteilt werden; bspw. hinsichtlich der Polymereigenschaften (Elastomere, Thermoplaste, Duromere), der Polymerzusammensetzung (Polykondensate, Polyaddukte), des Polymerwachstumsmechanismus (Stufenwachstum, Kettenwachstum).

Am günstigsten, um die Wechselwirkung eines homogenen oder heterogenen Reaktionssystems mit der Polymerisationsreaktion zu diskutieren, erscheint die Unterteilung der Polymerisationsreaktionen hinsichtlich des Kettenwachstumsmechanismus zu sein.

Polymerisationsmechanismen und Reaktionsbedingungen müssen zu einander passen und bedingen einander. Nicht alle Mechanismen können unter allen Bedingungen mit identischen Ergebnissen durchgeführt werden. Dies gilt insbesondere für Polymerisationen unter Heterophasenbedingungen.

Prinzipiell gilt: alle Polymeraufbaumechanismen können angewandt werden, um primäre Polymerdispersionen (synthetische Latices) herzustellen, wenn es gelingt Reaktionsbedingungen zu finden, die von allen für den spezifischen Polymerisationsmechanismus benötigten Reaktionspartnern toleriert werden.

### Enzymatische Biosynthese von Polymerdispersionen - Naturkautschuk

Naturlatex oder Naturkautschuk wird in ca. 2000 Pflanzen, die überall auf der Welt vorkommen als sekundäres Material produziert. Der tiefere Sinn ist noch weitgehend unbekannt; es wird vermutet, dass durch ihn Fressfeinde abgewehrt werden sollen. Der Naturgummi dient nicht als Energiereserve der Pflanzen - einmal produziert, verbleibt er in den Zellen. Er wird ähnlich wie das Baumharz in Brandenburger Wälder durch Anritzen der Rinde geerntet.

Die Latexsynthese erfolgt in den Pflanzen mittels des biochemischen Isoprenoid-Weges. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation von synthetischem Kautschuk erfolgt die Biosynthese von cis-Polyisopren über ein Stufenwachstum (Kondensation,  $SN_1$  - artiger Mechanismus).

### Silika-Dispersionen

Seit 50 Jahren (Dissertation Kolbe, FSU Jena) ist bekannt, dass Tetraethylsilikat in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Wasser und Basen zu sphärischen Teilchen kondensiert werden kann. Mit sehr reinen Ausgangsverbindungen hat er in einigen Fällen eine langsame Reaktion beobachtet, die zu monodispersen Teilchen geführt hat.

Die Morphologie der Teilchen, die bei der Kondensation von Alkylsilikaten entstehen, hängt sehr stark vom pH-Wert und der Ionenstärke ab. Die Geschwindigkeit wird sehr stark von der chemischen Natur der Alkylgruppe bestimmt (Methyl reagiert schneller als Ethyl etc.).

### Übergangsmetallkatalyse in wässrigen Systemen

Seit mehr als 40 Jahren werden in größeren Abständen immer wieder experimentelle Ergebnisse bekannt, die im Prinzip zeigen, dass auch Übergangsmetallkatalysatoren zur wässrigen Emulsionspolymerisation von Olefinen geeignet sind. Die entscheidende Frage hierbei ist inwieweit es gelingt den Katalysator, insbesondere das aktive Katalysatorzentrum vor Inaktivierung durch Hydrolyse zu schützen.

Ein **erstes Beispiel** beschreibt die Emulsionspolymerisation von Ethylen mit einem Nickelkatalysator (Ni - P-O Chelatkomplexe sind sehr aktiv für die Polymerisation von Ethylen) und SDS als Emulgator. Eine Polymerisation findet statt aber der Feststoffgehalt der Latices ist mit ca. 1 % nicht sehr hoch. Koagulat wird gebildet; und es existieren Probleme mit der Latexstabilität.

Ein **zweites Beispiel** beschreibt die Herstellung von Polystyrol-Latices mittels Metallocen - Katalysatoren. Die Synthese von syndiotaktischem Polystyrol gelingt mit kationischen oder nichtionischen Emulgatoren; die anionische Sulfatgruppe in Alkylsulfaten blockiert offensichtlich das aktive (kationische) Metall-Zentrum.

Die Polymerisation findet in den Monomertröpfchen statt, da Teilchengrößen mit Durchmesser von mehreren hundert Mikrometern entstehen. Auch in diesem Fall gibt es Probleme mit der Latexstabilität.

**Zusammenfassend** muss festgestellt werden, dass unter Heterophasenbedingungen beliebige Polymere nach allen bekannten Mechanismen hergestellt werden können. Am häufigsten und technisch bedeutendsten ist jedoch der radikalische Polymerisationsmechanismus, mit dem wir uns unter den speziellen Bedingungen der Kompartimentalisierung in der nächsten Stunde näher beschäftigen.

## Kinetik Radikalischer Heterophasenpolymerisationen

Die freie radikalische Polymerisation ist industriell heute der wichtigste Polymeraufbaumechanismus für Heterophasenpolymerisationen.

### Allgemeine Bemerkungen

Heterophasenpolymerisation sind **kompartmentalisierte Reaktionssysteme**, die genau dadurch reaktionstechnische und anwendungstechnische Vorteile haben.

Eine erste wichtige (meiner Meinung nach die wichtigste) Beziehung, die für die Kinetik von radikalischen Heterophasenpolymerisation entscheidend ist, existiert zwischen der Anzahl and Reaktionsorten (N) und der Initiatorkonzentration ( $C_i$ ) bzw. der Gleichgewichtskonzentration an freien Radikalen ( $R_{equ}$ ).

Um pro Teilchen mindestens ein Radikal im Gleichgewicht bzw. im stationären Zustand zu haben, muss bei einem Volumenanteil von 0.5 dispergierter Phase die mittlere Teilchen / Tröpfchengröße über 100 nm liegen.

Dieses Ergebnis ist für die Möglichkeiten, die Polymerisation auf vorgeformte Monomertropfen zu beschränken (und / oder in allen gleichzeitig zu starten), von gewisser Bedeutung.

Die Wechselwirkung zwischen Polymerwissenschaft und Kolloidwissenschaft (für Heterophasenpolymerisationen) kann durch die folgenden Überlegungen veranschaulicht werden.

Auch wenn die Polymerisationsreaktion in einem isolierten Monomertröpfchen als Masse- bzw. Lösungspolymerisation betrachtet werden könnte, existieren im Gesamtreaktionssystem eine Vielzahl von Wechselwirkungen, die durch kolloidchemische Gesetzmäßigkeiten bestimmt sind.

Ein Polymerteilchen besteht aus mehreren Polymerketten. Die Lebensdauer einer einzelnen wachsenden Polymerkette beträgt einige Sekunden. Im Gegensatz dazu wächst ein Polymerteilchen über die gesamte Polymerisationsdauer, die einige Stunden beträgt. In diesem Sinne sollte die zeitliche Erfassung der Änderung der mittleren Molmasse und der mittleren Teilchengröße im Polymerisationsverlauf eine eindeutige Charakterisierung der Polymerisation gestatten.

### Kinetik von radikalischen Heterophasenpolymerisationen

Prinzipiell können während einer Heterophasenpolymerisation alle Reaktionen, die aus der radikalischen Polymerisationskinetik bekannt sind, in allen Phasen stattfinden.

Um die Vorteile, die Heterophasenpolymerisationen bieten, voll ausnutzen zu können, muss der überwiegende Teil des Monomerumsatzes in den Teilchen / Tröpfchen erfolgen. Ist das der Fall, gilt für die Polymerisationsgeschwindigkeit die allgemeine Gleichung, die auch eine Beziehung zwischen homogener und heterogener Reaktion ausdrückt:

$$r_p = k_p \cdot C_M \cdot P = k_p \cdot C_{M,p} \cdot \frac{\bar{n} \cdot N}{N_A}$$

In dieser Gleichung bedeuten:  $k_p$  die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums,  $C_M$  bzw.  $C_{M,p}$  die Monomerkonzentration am jeweiligen Reaktionsort,  $P$  die Konzentration wachsender Radikale,  $\bar{n}$  die mittlere Zahl wachsender Radikale pro Teilchen bzw. Tröpfchen,  $N$  die Teilchenzahl, und  $N_A$  die Loschmidt Zahl.

Ein Vergleich der beiden rechten Seiten dieser Gleichung zeigt:  $P = \frac{\bar{n} \cdot N}{N_A}$ .

Die Berechnung der mittleren Radikalzahl  $\bar{n}$  ist der 'casus knacktus' und eine Gleichung zur Berechnung der Zahl wachsender Radikale pro Teilchen ist das Herzstück der Kinetik radikalischer Polymerisationen unter den Bedingungen der Kompartimentalisierung der Reaktionsmasse.

Wichtig ist für alle Betrachtung im Rahmen der Radikalkinetik, was ja eine Kettenreaktion ist, die Anwendung des **Bodenstein-Prinzips**. Dieses Prinzip besagt, das im stationären Zustand die Initiierungsgeschwindigkeit gleich der Abbruchgeschwindigkeit der Kettenreaktion ist (die **ideale Situation: Erzeugung = Verbrauch**).

#### Radikalbilanz in den Teilchen - die mittlere Radikalzahl pro Teilchen

Eine einfache Abbildung kann benutzt werden, um eine Gleichung zur quantitativen Beschreibung der mittleren Radikalzahl pro Latexteilchen ( $\bar{n}$ ) abzuleiten. Dabei wird der allgemeinste Fall betrachtet: Radikalbildung in allen Phasen und der Eintritt beliebiger Spezies aus der kontinuierlichen Phase in die Teilchen.

Die Zahl der Teilchen ( $N$ ) kann unterteilt werden in die Zahl der Teilchen mit  $n$  Ra-

dikalen  $N_n$  mit  $n$  von  $0 \rightarrow \infty$  so dass gilt:  $N = \sum_0^{\infty} N_n$ .

Im stationären Zustand, wenn die Erzeugungsgeschwindigkeit gleich der Vernichtungsgeschwindigkeit der Radikale ist (Bodenstein - Prinzip), gilt für  $N_n$  eine Rekursionsformel. Eine analytische Lösung der Rekursionsformel ist nicht möglich und so ist man auf Näherungslösungen angewiesen.

#### Näherungslösungen für die Radikalbilanz in den Teilchen

Hervorzuheben sind hier die Beiträge von Harward und Smith / Ewart:

Ugelstad entwickelte die Überlegungen weiter durch Berücksichtigung der Kinetik in der kontinuierlichen Phase und entwickelte den nach ihm benannten UGELSTAD - Plot.

#### Abhängigkeit der mittleren Radikalzahl von der Teilchengröße

Neben der Initiatorart und -konzentration wird  $\bar{n}$  maßgeblich von der mittleren Teilchengröße (der Dispersität des kolloidalen Systems) bestimmt. Die folgenden Ergebnisse für die Modelldispersion verdeutlichen diesen Sachverhalt.



Experimentelle Bestimmung der mittleren Radikalzahl

Die Gleichung  $r_p = k_p \cdot C_M \cdot P = k_p \cdot C_{M,p} \cdot \frac{\bar{n} \cdot N}{N_A}$  verdeutlicht, welcher Aufwand notwendig ist, um die mittlere Radikalzahl experimentell zu bestimmen. Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit müssen auch die Teilchenzahl, die Monomerkonzentration in den Teilchen und die Wachstumskonstante bestimmt werden.

Ergebnisse für die Emulsionspolymerisation von Styrol initiiert mit AIBN verdeutlichen den beträchtlichen Aufwand.

$\bar{n}$  ist zwischen 0.3 und 0.6 bis zu einem Umsatz von 60 % ( $D < 110$  nm) und folgt damit der 'Fall 2' - Kinetik recht erstaunlich. Dies ist insbesondere erstaunlich, da AIBN hauptsächlich öllöslich ist. Der leichte Anstieg im unteren Umsatzbereich ( $X < 65$  %) kann mit dem Anstieg der mittleren Teilchengröße erklärt werden. Der steile Anstieg im Bereich höherer Umsätze muss dagegen andere Ursachen haben. Eine mögliche Ursache ist eine Erhöhung der Viskosität in den Teilchen durch die Abnahme der Monomerkonzentration wie experimentell beobachtet.

Die Abnahme der Monomerkonzentration in den Teilchen mit ansteigendem Umsatz könnte ab einem gewissen Umsatz zu einem drastischen Anstieg der Viskosität in den Teilchen und damit zu einer erhöhten Radikalkonzentration führen, da Abbruchs- und Desorptionsgeschwindigkeit geringer werden.

Im Gegensatz zu Styrol zeichnet sich Vinylchlorid durch eine hohe Kettenübertragungsgeschwindigkeit zum Monomer aus. Die dadurch entstehenden kurzkettigen Radikale können leicht desorbieren und bewirken bei entsprechend kleinen Teilchen eine extrem niedrige mittlere Radikalzahl (Fall 1). Dieses Verhalten wurde tatsächlich experimentell beobachtet; so ist  $n$ -quer für die diskontinuierliche Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid bei Teilchengrößen unter 80 nm zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$ .

Für die kontinuierliche Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid, die zu sehr breiten Teilchengrößenverteilungen zwischen 10 und 2000 nm führt, ändert sich die mittlere Teilchenzahl jedoch um ca. 5 Größenordnungen.

Zusammenfassung

$\bar{n}$  ist das Herzstück der radikalischen Polymerisationskinetik unter den Bedingungen der Kompartimentalisierung des Reaktionssystems.

Der Wert von  $\bar{n}$  hängt im wesentlichen von der Geschwindigkeit ab mit der Radikale in den Teilchen entstehen (durch Eintritt aus der kontinuierlichen Phase oder durch Initiatorzerfall in den Teilchen) bzw. aus dem Teilchenvolumen verschwinden (durch Abbruch oder durch Desorption).

$\bar{n}$  ist eine starke Funktion der mittleren Teilchengröße.

Für die Emulsionspolymerisation von Styrol und Teilchengrößen unter 100 nm und Umsätze unterhalb ca. 50 % ist  $\bar{n}$  ungefähr 0.5. Das heißt ein Teilchen enthält im zeitlichen Mittel entweder 1 oder 0 wachsende radikale.



## Die Teilchenbildung - Der Ursprung aller Polymerteilchen

In nur 90 Minuten müssen wir uns auf die Grundlagen beschränken und diskutieren die Besonderheiten von Nukleierungsvorgängen ausführlich anhand der **klassischen Nukleierungstheorie**.

Weiterhin betrachten wir hier nur die Erzeugung von Polymerteilchen mittels Kondensation (Zusammenlagerung, bottom up approach) und nicht mittels Zerkleinerung makroskopischer Objekte (Zerteilung, top down approach).

Die Nukleierung mittels Kondensation kann durch chemische Änderungen (Reaktionen) oder Änderung der physikalischen Parameter bedingt sein. Beide Maßnahmen können die zur Nukleierung notwendigen Phasenumwandlungen auslösen.

Nukleierung kann folgendermaßen beschrieben werden:

Diese Betrachtungsweise heißt in anderen Worten:

Nukleierung kann definiert werden als der Zeitpunkt, zu dem die ersten, nicht wieder zerstörbaren Teilchen des neuen (Gleichgewichts)Zustandes, der neuen (Gleichgewichts)Phase auftreten.

Wir definieren einen Nukleus oder einen Cluster oder einen Keim als eine kleine Ansammlung von Atomen oder Molekülen der neuen Phase.

Einige wichtige Punkte:

Nukleierungsvorgänge können in 1-Stoffsystemen (Änderung des Aggregatzustandes) oder in Stoffgemischen auftreten.

**Ein homogenes System wird durch Nukleierung heterogen.**

Klassische Nukleierungstheorie (CNT)

Diese Betrachtungen gehen zurück auf [M. Volmer, A. Weber Z. Physikal. Chemie 119, 277 (1925)] und [R. Becker, W. Döring Ann. Phys. 24, 719 (1935)].

Die Grundidee der CNT besteht in der Formulierung einer freien Energie der Bildung eines Nukleus unter Berücksichtigung eines Volumenterms, der die Keimbildung fördert, da sich die Moleküle der neuen Phase anziehen (aufgrund der hohen Konzentration - das ist allgemeingültig; siehe auch Polymerlösungen + osmotische Kompressibilität in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bei der Quellung) und eines Oberflächenterms, der der Nukleierung entgegenwirkt, da die Entstehung einer Phasengrenzfläche Energie kostet.

$$\Delta G = -n \cdot \phi + \sigma \cdot A = -n \cdot \phi + n^{2/3} \cdot \psi$$

Hier ist n die Anzahl der Atome / Moleküle im Nukleus bzw. Keim der neuen Phase und  $\Psi$  eine positive Funktion.

Die Funktion  $\Delta G$  hat einige interessante Eigenschaften.

Die Triebkraft der Nukleierung ( $\Phi$ ) bzw. die Übersättigung (S)

Aus der Nukleierungsbedingung  $\Phi > 0$  und der Definition der chemischen Potentiale folgt:

Die eigentliche Triebkraft der Nukleierung ist eine sogenannte Übersättigung (S), die entweder über die Konzentration (Übersättigung), die Temperatur (Unterkühlung für Kristallisation = Nukleierung einer festen Phase, Überhitzung für Verdampfung = Nukleierung einer gasförmigen Phase 'Blasen') oder über den Druck [entweder als Ausdruck der Konzentration ( $n/V$ ) oder der Temperatur (siehe allgemeine Gasgleichung)] definiert werden kann.

Extremwert der freien Energie der Nukleierung

Die Funktion  $\Delta G = -n \cdot \phi + \sigma \cdot A = -n \cdot \phi + n^{2/3} \cdot \psi$  hat in Abhängigkeit von der Zahl der Moleküle die einen Keim / Nukleus bilden einen Extremwert; **ein Maximum**, ( $\Delta G'' < 0$ ).

Kleine Kurvendiskussion:

Damit ergibt sich typischerweise folgender Kurvenverlauf für  $\Delta G$  versus n:

Die Bedeutung des Maximums der freien Energie der Nukleierung

Das Maximum beschreibt eine Barriere in der freien Energie die überwunden werden muss, damit der Keim der neuen Phase sich nicht mehr auflösen kann sondern weiterwächst. Für diesen kritischen Wert gilt für die Annahme kugelförmiger Teilchen:

Der kritische Wert für die Anzahl der Moleküle / Atome im kritischen Keim berechnet sich analog zu:

Für den Radius des kritischen Keims gilt für beliebige Geometrien:

Im Rahmen der CNT haben die Temperatur, die Übersättigung, die Grenzflächenspannung Keim - kontinuierliche Phase und das Molvolumen der nukleierenden Verbindung einen enormen Einfluss auf die Energiebarriere der Nukleierung und die Größe des kritischen Keims [ $n^*$  und  $R^*$  sind synonym verwendbar].

Dimension des kritischen Keims: Modellrechnungen:

Die Konzentration an kritischen Keimen wird jetzt äußerst trickreich abgeleitet:

Modellrechnungen zur Clusterkonzentration:

CNT: Nukleationswahrscheinlichkeit

Die folgenden Modellrechnungen (gleiche Parametersatz wie für die Abschätzung von  $C_n$ ) verdeutlichen einige Besonderheiten von Nukleationsprozessen immer im Rahmen der CNT:

Diese Abschätzungen zeigen: 1. es braucht eine hohe Übersättigung und 2. ein sphärischer Keim ist gegenüber einem kubischen eindeutig bevorzugt.

CNT: Die Geschwindigkeit der Nukleierung

Die Nukleierungsgeschwindigkeit ( $J$ ) ist kann jetzt relativ einfach berechnet werden

als  $J = \frac{dC_n^*}{dt} \simeq k_{\text{nuc}} \cdot C_n^*$ , vorausgesetzt man kennt die Geschwindigkeitskonstante.

$C_n^*$  ist die Konzentration der kritischen Keime, da es nach dem nächsten Anlagerungsschritt kein zurück mehr gibt; ein Keim mit  $n^*+1$  Atomen / Molekülen ist stabil; er kann nur wachsen und sich nicht mehr verkleinern. Die folgende Skizze verdeutlicht diese Annahme:

Die Nukleierungsgeschwindigkeit ist dann:

$$J = k_{\text{nuc}} \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \exp\left(\frac{(n^* \cdot \phi - n^{*2/3} \cdot \psi)}{k_B T}\right) = \text{PEF} \cdot \exp(-\Delta G^* / k_B T)$$

**PEF** ist ein präexponentieller oder kinetischer Faktor, der hauptsächlich von der Temperatur und der Konzentration (Kollisionshäufigkeit) abhängt; Theorien zu dessen Berechnung sind eine extra Vorlesungsstunde wert.

Der **Exponentialterm** ist hingegen ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung, wie bereits diskutiert.

CNT: Übersättigung und Nukleierungsgeschwindigkeit

$$J \propto \text{PEF} \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^3 \cdot v^2}{(k_B T \ln S)^3}\right)$$

Außer von PEF wird die Nukleierungsgeschwindigkeit entscheidend von der Temperatur, der Übersättigung und der Grenzflächenspannung bestimmt.

Beispiel: die Nukleierungsgeschwindigkeit von Wassertröpfchen hängt in folgender Weise von der Übersättigung ab, die durch Druck und Temperatur gesteuert wird:

Tenside können ebenfalls einen großen Einfluss auf die Nukleierungsgeschwindigkeit haben, da die Grenzflächenspannung zwischen dem Keim und der kontinuierlichen Phase stark von deren Konzentration abhängt.

Beispielsweise bewirkt eine Änderung der Grenzflächenspannung um 10 % eine Änderung der Nukleierungsgeschwindigkeit um ca. 10 Größenordnungen.

Statistik der Nukleierung

Die exponentielle Abhängigkeit der Nukleierungsgeschwindigkeit (eigentlich der Nukleierungswahrscheinlichkeit) von  $\Delta G^*$  hat zur Folge, dass die Nukleierung von äußeren Einflüssen bzw. kleinsten Schwankungen in den experimentellen Bedingungen sehr stark abhängt.

Dies ist seit fast 100 Jahren bekannt. Zwei Beispiele sollen diese inhärente Eigenschaft von Nukleierungsprozessen verdeutlichen.

Zusammenfassung: wichtige Punkte für die Bewertung von Nukleierungsprozessen

Die Überwindung der Barriere in der freien Energie ( $\Delta G^*$ ) entspricht praktisch einer Erhöhung der freien Energie; dies ist ein Vorgang der innerhalb der normalen, makroskopischen Thermodynamik nicht erlaubt ist. Die nukleierenden Keime entstehen durch eine permanente allerdings lokal begrenzte Verletzung thermodynamischer Gesetze oder in anderen Worten durch Fluktuationen (Verbindung zu spi-

nodalen Entmischungen). In diesem Sinne entspricht die Nukleierungsgeschwindigkeit der Fluktuationsgeschwindigkeit. Langsame Nukleierungsgeschwindigkeiten bedeuten die langandauernde (d. h. messbare) Existenz von metastabilen, übersättigten Phasen.

Es gibt kritische Größen. Generell beschreibt die Annahme einer Übersättigung eine in thermodynamischen Sinn instabile Situation. Die kritische Übersättigung ist definiert als der Punkt, wo sich die Nukleierungsgeschwindigkeit explosionsartig erhöht. Die kritische Keimgröße ist definiert bei  $\Delta G^*$  und beschreibt die Größe, ab der die Anlagerung eines weiteren Atoms / Moleküls zu unendlichem Wachstum des Keims führt. Der kritische Keim bildet praktisch die Grenze zwischen Nukleierungs- und Wachstumsetappe.

Wir haben zu unterscheiden zwischen homogener und heterogener Nukleierung. Heterogene Nukleierung beschreibt die Nukleierung in Gegenwart von Grenzflächen (bspw. Saatkeimen). Es gelten die folgenden Beziehungen:  $\Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$  und  $S_{\text{het}}^* < S_{\text{hom}}^*$ . Der Einfluss von Grenzflächen auf die Nukleierung ist von enormer Bedeutung, da dadurch viele Nukleierungsvorgänge erst möglich werden. Wolkenbildung (und damit Regen) erfolgt an Nanokristallen in der Atmosphäre.

## Emulsionspolymerisation und Suspensionspolymerisation

Beide Verfahren sind die industriell bzw. kommerziell bedeutendsten Heterophasenpolymerisationstechniken.

Außerdem sind diese beiden Verfahren gute bzw. repräsentative Beispiele für die grundlegenden Arten von Heterophasenpolymerisationen hinsichtlich der Zusammensetzung der Reaktionsmischung vor dem Start der Polymerisation. Die prinzipiellen Unterschiede sind folgende:

Die Namen beider Polymerisationstechniken verdeutlichen ein gewisses Dilemma der Heterophasenpolymerisationstechniken hinsichtlich der Namensgebung, die - historisch durchaus verständlich - willkürlich ist und keinerlei Systematik aufweist. Im Fall der Suspensionspolymerisation wird der Endzustand und im Fall der Emulsionspolymerisation (mit freier Monomerphase) der Anfangszustand durch den Namen beschrieben.

### Suspensionspolymerisation

Ein Beispiel für Polymerisation in vorgeformten kolloidalen Teilchen.

Die Suspensionspolymerisation wird auch als Tröpfchen- oder Perlpolymerisation bezeichnet, wenn das Polymere in seinem Monomeren löslich ist oder als Pulverpolymerisation, wenn das Polymere in seinem Monomer unlöslich ist.

Aus industrieller Sicht sind die Suspension von Vinylchlorid und Styrol von besonderer Bedeutung, da Suspensionspolymerisate dieser Monomeren mengenmäßig am bedeutendsten sind [80 % der PVC-Menge werden durch SP erzeugt - ca. 18 Millionen Tonnen weltweit].

Die Suspensionstechnologie bietet die Möglichkeit die für die Verarbeitung und Anwendung der Thermoplaste PVC und PS notwendigen Korngrößenverteilungen und Kornmorphologien zu erzeugen.

Bei der Suspensionspolymerisation ist es das Ziel, die Polymerisationsreaktion auf die einzelnen Tröpfchen zu beschränken. Aus diesem Grund ist die Durchführung von Suspensionspolymerisation in Rührkesseln nur diskontinuierlich möglich.

Um die Emulgierung zu erleichtern und die Stabilität der Tröpfchen zu erhöhen, werden geeignete Stabilisatoren zugegeben, die für diese Polymerisationsvariante auch Dispergatoren oder Suspensionsmittel häufig auch Schutzkolloide genannt werden.

### Einfluss des Rührens

Die Tröpfchen werden vor dem Start der Polymerisation im Reaktor während einer Emulgierphase mittels geeigneter Rührwerkzeuge (durch den Eintrag mechanischer Energie) erzeugt (vgl. Herstellung von Emulsionen durch Zerteilung). Nach einer gewissen Emulgierzeit stellt sich eine stationäre Tröpfchengrößenverteilung ein.

Die Dispergierung der Monomerphase kann mittels turbulenter Druckschwankungen oder durch viskose Scherkräfte erfolgen. Unter dem Einfluss der Grenzflächenspannung nehmen die Tröpfchen eine Kugelform an.

Entscheidend für den Gesamtverlauf von Suspensionspolymerisationen sind **Dispergier - Koaleszenz - Gleichgewichte**.

In Abwesenheit stabilisierender Substanzen stellt sich im Laufe der Zeit ein dynamisches Gleichgewicht mit gleich bleibender mittlerer Teilchengröße ein, diesen Zustand nennt man **turbulenzstabilisiert**.

In Gegenwart geeigneter >Stabilisatoren kann sich im Grenzfall schon ein Schutzfilm derart um die Tröpfchen legen, dass die Koaleszenz unterbunden wird. In diesem Fall können die Monomertröpfchen zu den Teilchen / Perlen auspolymerisieren.

Auch ohne die Anwesenheit von Stabilisatoren hört die Verschmelzung (Koaleszenz) der Tröpfchen / Teilchen oberhalb eines bestimmten Umsatzes auf. An diesem Punkt, dem Punkt der Teilchenidentität, ist das dynamische Gleichgewicht beendet und ein stabiler Zustand ist erreicht.

Für die Zerteilung der Monomerphase, bei den Tröpfchenzusammenstößen und bei der Desagglomeration von Clustern (d. h. für die mittlere Teilchengröße) spielt die pro Zeiteinheit in den Reaktionsraum gebrachte Energie eine entscheidende Rolle.

Die mittlere Korngröße wird neben der Rührerdrehzahl entscheidend von der Stabilisatorart und -konzentration bestimmt. Sinkende Grenzflächenspannung (höhere Stabilisatorkonzentration) führt zu kleineren Tröpfchengrößen; eine höhere Viskosität der dispergierten Phase bedingt größere Tröpfchen.

Der insbesondere bei niedrigeren Stabilisatorkonzentrationen beobachtete Anstieg der Korngröße bei höheren Rührerdrehzahlen ist ein **realer Effekt** und dadurch **bedingt, dass die Stabilisatorkonzentration und Rührerdrehzahl (bzw. die Kolmogorov - Länge) nicht zueinander passen**. Die Rührung erzeugt zu kleine Tröpfchen bzw. eine zu große Gesamtoberfläche, die nur unzureichend mit Stabilisatormolekülen bedeckt ist, wodurch die Koaleszenzrate ansteigt.

### Die Wirkung von Stabilisatoren

Bereits die allerersten Heterophasenpolymerisationen (Patent 1912) wurden in Gegenwart von Stabilisatoren durchgeführt; in Analogie zum natürlichen Latex wurden - in Ermangelung synthetischer Produkte - Naturprodukte wie Eiweiß, Stärke oder Gelatine eingesetzt.

Heute werden hauptsächlich synthetische Polymere oder anorganische Pulver (so genannte Pickering - Stabilisatoren) eingesetzt. Beispiele für synthetische, hydrophile Polymere sind: Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für Pickering - Stabilisatoren sind Tricalciumphosphat  $[Ca_3(PO_4)_2]$  oder Bariumsulfat. Im Gegensatz zu den organischen Polymeren, müssen die Pulverstabilisatoren in der kontinuierlichen Phase unlöslich sein. Beide Arten von Stabilisatoren für Suspensionspolymerisationen bewirken Stabilität nach unterschiedlichen Mechanismen.

Vergleichen mit anderen Heterophasenpolymerisationstechniken ist die **Stabilisatorkonzentration relative zur Monomermasse extrem gering**: unter 0,5 %, gewöhnlich zwischen 0,06 and 0,1 %.

#### Stabilisierung durch Polymere

Die Stabilisierung durch die o. g. Polymere bzw. Schutzkolloide ist sterischer Natur (vergleiche 'Stabilisierung'). Diese Polymere adsorbieren an die Tröpfchen- / Teilchenoberfläche mittels lyophober Molekülteile während sich die lyophilen Segmente in die kontinuierliche Phase erstrecken.

Diese Adsorptionsverhalten wird allgemein durch adsorbierte 'trains' und gelöste 'loops' bzw. 'tails' beschrieben.

Polymere besitzen aufgrund der vielen Ankerstellen eine große Adsorptionskraft und zeichnen sich durch sogenannte 'Hoch-Affinitäts-Adsorptionsisothermen' aus. Dies bedeutet, das Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Grenzfläche und der kontinuierlichen Phase ist viel stärker zur Seite der Grenzfläche hin verschoben als bei niedermolekularen Tensiden.

Polyvinylalkohol ist nicht durch Polymerisation direkt darstellbar (warum nicht?) sondern wird durch Verseifung / Hydrolyse von Polyvinylacetat gewonnen.

Polyvinylalkohol ist gegenüber der radikalischen Polymerisation nicht inert. Durch Kettenübertragung werden PVAL - Stabilisatormoleküle kovalent an die Teilchen und in die Polymere eingebaut.

Die adsorbierten Polymere stabilisieren die Tröpfchen / Teilchen 'osmotisch'. Bei zu starker Annäherung zweier Teilchengrenzflächen wird die Konzentration der Stabilisatormoleküle in den Volumen zwischen den Teilchen stark erhöht wodurch sich das chemische Potenzial der Stabilisatoren in diesem Volumenelement erhöht. Um das chemische Potenzial wieder zu erniedrigen, wird kontinuierliche Phase zwischen die Teilchen gedrückt und die Teilchen wieder voneinander entfernt.

Auch hier ist zu beachten, dass bei zu starker Annäherung attraktive Kräfte zwischen den an unterschiedlichen Teilchen adsorbierten Stabilisatorpolymeren resultieren können (vgl. osmotische Kompressibilität, wie bei der Quellung diskutiert).

Bei hoher Stabilisatorpolymerkonzentration kann die adsorbierte Schicht sehr stabil sein und auch rein mechanisch die Tröpfchen / Teilchen schützen. Koaleszenz erfordert das Ausfließen des Flüssigkeitsfilms einschließlich der Stabilisatorschicht zwischen den Teilchen (vgl. Stabilisierung).

#### Pickering Stabilisatoren - Stabilisierung durch kolloidale Teilchen

Der Ausgangszustand, die stabilisierte Monomeremulsion ist hier aus kolloidchemischer Sicht ein dreiphasiges System: kontinuierliche Phase, Monomertröpfchen und feste Stabilisatorpartikel. Die Stabilisatorpartikel können eine Größe von einigen nm bis zu einigen µm haben (die zu stabilisierenden Tröpfchen sind einige hundert µm groß).

Diese Art von Stabilisatoren hat spezielle Bedeutung für die Suspensionspolymerisation von Styrol.



Entscheidend ist die Benetzbarkeit der Feststoffteilchen durch die beiden Phasen. Ähnlich wie die BANCROFT'sche Regel: die Phase in der die Teilchen tiefer eintauchen, wird die kontinuierliche Phase; dieser Phase setzen die Teilchen den größeren Bereich Ihrer Oberfläche aus.

Das Benetzungsverhalten der Teilchen kann durch Tenside gezielt verändert bzw. modifiziert werden (bspw. Alkylbenzylsulfonate). Die Teilchen müssen gezielt amphiphatisch moduliert werden; es müssen praktisch Janus - Teilchen sein mit zwei unterschiedlichen Hälften: eine lyophil und die andere lyophob.

Um eine maximale Stabilität zu gewährleisten, müssen die Teilchen möglichst dicht gepackt sein. Sie bilden dann praktisch einen mineralischen Panzer um die Teilchen.

Die zur Desorption der Stabilisatorpartikel notwendige Energie ist recht hoch: mehrere Tausend  $k_B T$ .

Die Desorptionsenergie hängt quadratisch von der Größe der Stabilisatorpartikel ab und ist für größere Teilchen viel höher als  $k_B T$ ; diese Teilchen können praktisch nicht desorbieren; es findet bei nicht vollständig bedeckten Teilchen solange Koaleszenz statt bis die Teilchengrenzfläche komplett bedeckt ist - **optimierte Pickering Emulsionen sind sich selbst stabilisierende Systeme.**

**Vorteile** von Feststoffteilchen als Stabilisatoren:

- anorganische Teilchen sind billiger als polymere Stabilisatoren
- (oft) sind diese Emulsionen widerstandsfähiger gegen Änderungen der Zusammensetzung beider Phase
- der Gehalt an organischen Stabilisatoren und Tensid kann verringert werden
- anorganische Stabilisatorpartikel können nach der Polymerisation leicht entfernt werden
- diese Emulsionen sind oft schwer zu brechen (hohe Stabilität)

#### Suspensionspolymerisation von Styrol

Je nach Verwendungszweck wird die Suspensionspolymerisation von Styrol mit polymeren Dispergatoren wie teilverseiftem PVAc (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetamid, Cellulosederivaten oder mit Erdalkaliphosphaten als Pickering Stabilisatoren durchgeführt.

Radikalbildende Initiatoren wie Dibenzoylperoxid, ter.-Butylperbenzoat oder di-tert.-Butylperoxid werden verwendet bei Temperaturen zwischen 70 und 120 °C. Die Initiatorkonzentration bestimmt neben der Reaktionstemperatur die Molmasse.

Häufig wird die Polymerisation in Gegenwart eines Treibmittels durchgeführt, wodurch das Polymerisat erst verarbeitbar, d.h. expandierbar wird.

Bei der Verwendung von polymeren Stabilisatoren hängt die Teilchengröße relativ stark von der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung (Verhältnis der lipophilen zu den lipophoben Gruppen) ab. Höhermolekulare Stabilisatoren können

kleinere Teilchen stabilisieren; bei PVAL hängt die Erreichbare mittlere Korngröße auch stark vom Hydrolysegrad ab.

Die Abhängigkeit von der Molmasse des Stabilisators erlaubt auch die Steuerung der Teilchenmorphologie, da eine gegenläufige Beziehung zu der Größe des fertigen Korns und der Größe der Tropfen besteht; Stabilisierungs- und Dispergierwirkung hängen in unterschiedlicher Weise von der Molmasse der Stabilisatorpolymer ab.

Stabilisatoren mit kleinerer Molmasse können schneller adsorbieren, sie wirken schneller während der Emulgierung; weniger Koaleszenz.

Stabilisatoren mit höherer Molmasse adsorbieren stärker und stabilisieren die Grenzfläche besser, da sie langsamer desorbieren.

### Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid

Es werden ähnliche Stabilisatoren wie für Styrol genannt verwendet. Teilverseifte PVAc bietet viele Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Molmasse, Hydrolysegrad und Verteilung der Gruppen entlang der Kette.

Für PVC ist die Kornporosität von entscheidender Bedeutung, da dadurch die Weichmacheraufnahme geregelt werden kann.

Um optimale Effekte für die jeweilige Anwendung zu erreichen werden Suspensionspolymerisationen von VC mit optimierten Stabilisatormischungen durchgeführt.

Die Zeit bis zum Erreichen der stationären Tropfengrößenverteilung und die Tropfenzusammensetzung hängen sehr stark vom Stabilisatortyp ab.

Man kann durch die Wahl des Stabilisators entweder gezielt Tropfen oder Agglomerate auspolymerisieren lassen und so gezielt die Korneigenschaften steuern.

### Raum - Zeit - Ausbeute

Das ist eine der wichtigsten Kenngrößen aus industrieller Sicht. Der Zwang bessere Produkte immer billiger und sicher herzustellen bedeutet:

- kürzere Zykluszeiten (SP ist diskontinuierliches Verfahren)
- größere Autoklaven (bis zu 200 m<sup>3</sup> Kessel)
- Verbesserung der Wärmeabfuhr

Das Problem der Wärmeabfuhr wird deutlich, wenn man sich die Umsatz - Zeit - Kurven anschaut.

Die Aufgabe besteht in einer Optimierung der Polymerisationsgeschwindigkeit in einer Weise, dass über einen möglichst großen Umsatzbereich (bzw. langen Zeitbereich) so nahe wie möglich an der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit, die durch die Wärmeabfuhr gegeben ist, polymerisiert wird. Dies ist möglich durch die Steuerung des Radikalstroms entweder mittels geeigneter Initiatordosierungsprogramme oder über den Einsatz von Initiatormischungen bestehend aus Initiatoren mit unterschiedlichen Zerfallskonstanten. Um die Polymerisationsgeschwindigkeit über den Umsatzbereich zu vergleichmäßigen können auch Temperaturprogramme

eingesetzt werden oder schwache Inhibitoren zudosiert werden. Dies alles erfordert aber mathematische Modelle und Steuerungsalgorithmen.

Polymerisation in Monomertröpfchen - Konsequenzen der Dichteänderungen

Jede Polymerisation bewirkt eine Verringerung des mittleren Abstands der Moleküle. Diese Verringerung ist stärker als der Anstieg des C - C - Bindungsabstandes durch den Übergang von der Doppel- zur Einfachbindung. Dadurch bedingt ist die Polymerdichte größer als die Monomerdichte und das Gesamtreaktionsvolumen schrumpft im Verlauf der Reaktion.

Die Dichteunterschiede zwischen Monomer und Polymer sind von besonderer Bedeutung für Heterophasenpolymerisationen, da im Gegensatz zu homogene Polymerisationen hier nur ein Teil des Reaktionsvolumens schrumpft.

Die Dichtedaten in der Tabelle zeigen dass die Volumenänderung erheblich sein kann: Bei 80 °C beträgt diese für Styrol ( $\rho_1 = 0.85$ ;  $\rho_2 = 1,05 \text{ g/cm}^3$ ) ungefähr 19 % und bei Vinylchlorid ( $\rho_1 = 0.78$ ;  $\rho_2 = 1,14 \text{ g/cm}^3$ ) ungefähr 43 %.

Die morphologischen Konsequenzen hängen stark davon ab wo die Polymerisation gestartet wird.

Dies wird in der Praxis in der Tat zur Beeinflussung der Teilchenmorphologie ausgenutzt.

## Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist das Heterophasenpolymerisationsverfahren, das die größtmögliche Variation der Eigenschaften der Dispersionen gestattet und damit auch Produkte für die meisten Anwendungsbereiche liefert.

Emulsionspolymerisationen können mit den größtmöglichen technologischen Variationen durchgeführt werden: diskontinuierlich (batch), halbkontinuierlich (semi-batch), kontinuierlich mit den Unterschiedlichsten Zulaufverfahren (reine Monomere oder Monomeremulsionen, Monomermischungen unterschiedlichster Zusammensetzung, und sogenannte Saatverfahren, die heute die größte kommerzielle Bedeutung haben.

Der Grund hierfür liegt zum einen in den wesentlich kleineren Teilchengrößen durch den Einsatz höherer Mengen effektiverer Stabilisatoren. Häufig findet man als Unterscheidungskriterium zwischen Suspensions- und Emulsionspolymerisation die Löslichkeit der Initiatoren (monomerlöslich für die Suspensionspolymerisation und lyophil für die Emulsionspolymerisation) - aber das ist nicht ausschlaggebend für die Unterschiede. Beide Verfahren können sowohl mit lyophilen als auch mit lyophoben Initiatoren durchgeführt werden. In monomerüberfluteten batch Verfahren laufen Prozesse ab, die jeweils für beide Verfahren charakteristisch sind (es finden zwischen allen Phasen Austauschprozesse statt, deren Ausmaße durch Verteilungsgleichgewichte bestimmt werden).

Die Variabilität von Emulsionspolymerisationen ist durch die vielfältigen technologischen Gestaltungsmöglichkeiten gegeben, insbesondere Zulaufverfahren.

Für alle anderen Heterophasenpolymerisationstechniken existieren viel weniger Variationsmöglichkeiten.

### Verfahrenstechnische Vorteile von Emulsionspolymerisationen:

- Das entstehende Polymere ist feindispers und thermodynamisch stabil in Wasser verteilt; dadurch wird die Abführung der Polymerisationswärme wesentlich erleichtert.
- Die Viskosität der Dispersion ist unabhängig vom Polymerisationsgrad und kann bis zu hohen Polymergehalten relativ niedrig gehalten werden.
- Dadurch, daß die Polymerisation außerhalb der Monomertröpfchen erfolgt, können Zulaufverfahren und Rückflußkühlung angewandt werden, was die Steuerung der Polymerisation wesentlich erleichtert
- Die stationäre Monomerkonzentration in den wachsenden Teilchen kann meistens sehr niedrig gehalten werden, so daß permanent im Geleffekt polymerisiert wird; dies ermöglicht hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten, die aber erst durch die gute Wärmeabfuhr über die Wasserphase technisch nutzbar werden.
- Unter diesen Bedingungen verläuft die Copolymerisation – unabhängig von den 'r-Parametern' - weitgehend stationär zu chemisch einheitlichen Copolymeren. Außerdem sind die Voraussetzungen für hohe Molmassen und für Pfropfreaktionen sehr günstig.

- Die auf den  $\mu\text{m}$ -Bereich begrenzten Teilchen bieten Gelegenheit zur morphologischen Variation in einer Dimension, die auf anderem Wege nicht erreichbar ist.
- Die notwendigen Stabilisatoren bieten weitere Möglichkeiten zur Variation der Produkteigenschaften.

### 1. *ab-initio, batch, überflutet - die klassische Emulsionspolymerisation*

Dies ist die älteste Variante der Emulsionspolymerisation und auch gleichzeitig die komplexeste Variante, da Teilchenbildung und Teilchenwachstum in einem gemeinsamen Reaktor stattfinden. Die Konzentration der Hauptreaktionsorte (wo die meiste Menge Polymer entsteht) ist praktisch nicht vorherbestimmt.

Die Teilchenzahl stellt sich entsprechend den Polymerisationsbedingungen in einem sich selbst optimierenden Verfahren ein. Die Teilchenzahl wird in entscheidendem Maße von der Stabilisatorkonzentration bestimmt.

Die Beziehung  $N \sim S^x$  ist praktisch unabhängig von der Art des Stabilisators - anionische (SDS, Amphoseife), kationische (CTAB), nichtionische (CO880) und polymere (RASf3) Stabilisatoren verhalten sich gleich.

Weiterhin wird die Endteilchenzahl von dem Radikalstrom (Initiatorart und Konzentration, Temperatur) bestimmt.

Die Teilchenbildung im Verlauf von ab-initio Emulsionspolymerisationen ist der am wenigsten verstandene Prozess.

#### Teilchenbildung und Mizellen - Ist die CMC ein ausgezeichneter Punkt?

In vielen Lehrbüchern wird immer noch die 'Theorie' der mizellaren Nukleierung beschrieben. Dies ist erstaunlich da es keinen experimentellen Beweis hierfür gibt. Im N - S Diagramm ist die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) des Stabilisators kein ausgezeichneter Punkt im Sinne der mizellaren Teilchenbildungstheorie.

Für den 'klassischen' Emulgator SDS ist die CMC tatsächlich **kein besonderer Punkt** auf der N - S - Kurve.

Dagegen bricht für Na-Perfluoroktanoat die Teilchenbildung im Bereich der CMC vollkommen zusammen. Dieser Emulgator verliert hier seine stabilisierende Wirkung.

Die Emulgatorkonzentration bestimmt die Teilchenzahl über die Grenzfläche der Teilchen die stabilisiert werden kann, wobei die CMC kein ausgezeichneter Punkt ist.

#### Teilchenbildung im Verlauf der Emulsionspolymerisation und CNT

Bei allen Heterophasenpolymerisationen kann eine Teilchenbildung im Sinne eines Phasenübergangs erster Ordnung stattfinden. In welchem Ausmaß und ob diese Teilchen als Polymerteilchen noch am Ende der Polymerisation in der Dispersion vorliegen hängt von den konkreten Bedingungen ab. Entscheidende Einflussgrößen sind die Löslichkeit der Monomeren in der kontinuierlichen Phase und die Dispersität der Monomerphase (mittlere Tröpfchengröße und Volumenbruch).

Wird die Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen Phase verschwindend gering (bspw. hat Laurylmethacrylat eine Löslichkeit in Wasser von  $C_{W0} \sim 10^{-7} \text{ M}$ ) und liegt die Monomerphase fein verteilt vor (bspw. erzeugt durch Emulgierung mittels Ultraschall), können die Reaktionen des Monomers in der kontinuierlichen Phase praktisch vernachlässigt werden und die Tröpfchennukleierung wird dominierend.

Tröpfchennukleierung heißt die Monomertröpfchen wandeln sich im Verlauf der Polymerisation in Polymerteilchen um. Ist das Monomer ein gutes Lösungsmittel für sein Polymer erfolgt dieser Prozess ganz langsam indem die Polymer - in - Monomer - Lösung der Tröpfchen immer konzentrierter wird, ohne dass zwangsläufig ein Phasenübergang erster Ordnung auftritt. Ist dagegen das Polymer in seinem Monomer nicht löslich erfolgt ein Phasenübergang erster Ordnung innerhalb der Monomertröpfchen. Dieser Vorgang kann durch die klassische Nukleierungstheorie beschrieben werden (vgl. Nukleierungsvorlesung).

Im Rahmen der klassischen Nukleierungstheorie, die zur Beschreibung der Teilchenbildung bei Heterophasenpolymerisationen verwendet werden kann, wirkt der Emulgator unterstützend, da er die Grenzflächenspannung Keim - Wasser erniedrigt (vgl. Nukleierungsvorlesung).

Im Verlauf der Reaktion in der kontinuierlichen Phase steigt die Übersättigung stark an, da die Konzentration der Oligomeren ansteigt und deren Löslichkeit mit steigender Kettenlänge stark abnimmt.

Die Nukleierung, wie sie im Rahmen der CNT für die Emulsionspolymerisation (Wasser als kontinuierliche Phase) für verschiedene Monomere berechnet werden kann, hängt stark von der Wasserlöslichkeit der Monomeren (und damit auch von der Wasserlöslichkeit der Oligomeren) ab.

#### Änderung des Reaktionssystems nach der Nukleierung

Nach der Nukleierung verlagert sich die Polymerisationsreaktion (die Erzeugung von hochmolekularem Material) von der kontinuierlichen Wasserphase in die Polymerteilchen.

Das Monomer verteilt sich von den Monomertröpfchen über die Wasserphase in die Teilchen (vgl. Quellung) um. Außerdem werden die in der kontinuierlichen Phase gebildeten Radikale von den Teilchen eingefangen bzw. sorbiert. Damit werden die mit Monomer gequollenen Teilchen der Hauptreaktionsort bezüglich des Monomerumsatzes.

Folgerichtig steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Teilchenbildung drastisch an und kann einen stationären Wert erreichen, der beibehalten wird, solange genug Monomer und Radikale nachgeliefert werden können. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt dabei von der mittleren Teilchengröße ab.

Wenn mit steigendem Umsatz die Monomerkonzentration in den Teilchen abnimmt, steigt die Viskosität stark an und der bimolekulare Radikalabbruch wird noch stärker behindert, so dass es zu einem Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit

kommen kann. Ein klassischer Gel- oder Trommsdorff-Effekt wird häufig - nach dem Verschwinden der freien Monomerphase (der Monomertröpfchen) beobachtet.

### 2. semibatch - Saat - verarmt - das industriell wichtigste EP-Verfahren

Durch den Einsatz von in einem anderen Reaktor vorgebildeten Teilchen, sogenannten Saateilchen, ist man in der Lage, alle Unwägbarkeiten, die mit der Teilchenbildungsphase verbunden sind zu umgehen und man kann eine vorbestimmte Anzahl an Teilchen ganz gezielt durch die Zugabe einer definierten Monomer Menge bis auf einen gewünschten Durchmesser anwachsen lassen. Durch Variation der Art des zugeführten Monomeren können auch die Polymer- und Teilcheneigenschaften gezielt beeinflusst werden.

Diese Technologie der Emulsionspolymerisation wird eingesetzt zur Herstellung hochwertigen Spezialprodukten, die eine schnelle Reaktion auf Kundenwünsche erfordern.

Die Saateilchen haben auf die Endeneigenschaften praktisch keinen Einfluss; ein Saatlateraktor kann viele unterschiedliche Produktionsanlagen versorgen. Es ist massenmäßig weniger Saatlaterpolymer als Stabilisator vorhanden.

Diese Verfahrensweise erlaubt auch eine Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit in der Art, dass solange wie möglich mit der maximalen Geschwindigkeit (so nahe wie möglich am Wärmeabfuhrlimit der Anlage) gearbeitet werden kann.

Monomerzulaufgeschwindigkeit und Polymerisationsgeschwindigkeit müssen gut aufeinander abgestimmt sein, um eine Akkumulation von Monomer im Reaktor zu vermeiden.

Diese Technologie der Emulsionspolymerisation erlaubt die Herstellung von 'Designer-Teilchen' mit ganz bestimmten Eigenschaften.

### 3. Kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Diese Polymerisationstechnologie wird eingesetzt zur Herstellung von großtonnagen Massenprodukten, wie bspw. PVC oder Kalkkautschuk. Sie ist heutzutage hochgradig automatisiert und zeichnet sich durch eine hohe Raum - Zeit - Ausbeute aus.

Die kontinuierliche Prozessführung allein bedingt bereits eine Reihe von Besonderheiten, die durch die heterophasige Natur des Polymerisationssystems noch weiter modifiziert werden.

Polymerisationen in einem kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) sind durch Temperatur- und Konzentrationsstabilitäten charakterisiert.

Ein interessantes Ergebnis kontinuierlicher Emulsionspolymerisationen ist das Auftreten von stabilen Oszillationen des Umsatzes, der mittleren Teilchengröße, der mittleren Teilchenzahl und der Oberflächenspannung im Bereich stabiler Fahrpunkte. Die Oszillationen sind durch die periodisch erfolgenden Teilchenbildungen bedingt und können bei kontinuierlichen Saatverfahren vermieden werden. Erklärung:

## Eigenschaften von Polymerdispersionen

Der kolloidale Zustand (die Kompartimentalisierung) ist nicht nur verantwortlich für die Vorteile der Heterophasenpolymerisationen sondern auch für die besonderen Eigenschaften von Polymerdispersionen.

Der hierarchische Aufbau dieser Systeme verdeutlicht die Vielfältigkeit und die Möglichkeiten der Beeinflussung / Steuerung der Eigenschaften. Eine anwendungsfertige (ready to use) Polymerdispersion enthält vielmehr als nur die kontinuierliche Phase, die Polymerteilchen und Stabilisatoren; sie gleicht vielmehr einer 'explodierten Apotheke'. Eine typische Polymerdispersion enthält zum Beispiel Rheologie - Modifikatoren (Polymere gelöst in der kontinuierlichen Phase); Bakterizide und Fungizide, Pigmente, Hilfsmittel für die Verfilmung und ggf. noch weitere Zusätze für die spezielle Anwendung.

Dieser - manchmal durchaus chaotisch anmutende Aufbau einer Polymerdispersion verdeutlicht auch gleichzeitig die unterschiedlichen Ebenen der Charakterisierung von Polymerdispersionen. Neben der 'normalen' Polymeranalytik wie Molmasse bzw. Molmassenverteilung und chemischer Zusammensetzung im Fall von Copolymeren und der Kolloidanalytik wie Adsorptionsgleichgewichte, Ladungsdichte, Koagulationsstabilität und Teilchengrößenverteilung gehören Methoden zur Untersuchung der Rheologie, der Filmbildung und des Kristallisationsverhaltens zum Standardrepertoire der Charakterisierung der Eigenschaften von Polymerdispersionen.

Die **Prinzipien** der wichtigsten Methoden zur Analytik werden kurz behandelt.

Zur Bestimmung der **Molmassen bzw. Molmassenverteilung** ist die GPC / SEC die wichtigste Methode:

Mittels Heterophasenpolymerisation können beliebige Molmassen und Molmassenverteilungen realisiert werden:  $10^3$  bis  $10^7$  g / mol für lineare Polymere, aber auch Teilchen, die aus vollständig vernetzten Polymeren bestehen, sind möglich; bei normalen radikalischen Aufbaumechanismen werden relative breite Molmassenverteilungen erhalten (aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktionsorte mit den unterschiedlichen Bedingungen, insbesondere Konzentrationen).

Polymerteilchen, die durch **Heterophasencopolymerisation** hergestellt wurden, sind praktisch gradientenmäßig entsprechend der chemischen Zusammensetzung aufgebaut (steigende Grenzflächenaktivität zur kontinuierlichen Phase hin). Die Bestimmung der **chemischen Zusammensetzung** der Copolymere ist daher eine besondere Herausforderung (zweidimensionale Chromatographie).

Zur Bestimmung der **mittleren Teilchengröße** von Dispersionen ist die Dynamische Lichtstreuung heutzutage die Routinemethode: bei dieser Methode immer daran denken, dass die Streuintensität der Teilchen (und damit die Nachweisempfindlichkeit) proportional zu deren Konzentration und der 6. Potenz der Teilchengröße ist ( $I_{LS} \sim D^6$ ). Das gestreute Licht zeigt eine Doppler Verschiebung da sich die Teilchen (Massenzentren) bewegen. Die Breite der Streulichtlinie erhöht sich (Linienverbreiterung), da die Teilchenbewegung chaotisch (ungeordnet) ist.



Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung ist die DLS nur bedingt geeignet, obwohl aus der Korrelationsfunktion Hinweise auf sehr breite oder multimodale Teilchengrößenverteilungen erhalten werden können. In diesen Fällen **(nicht-einheitliche Teilchen heisst hier Teilchen unterschiedlicher Grösse)** kann die Autokorrelationsfunktion aus einer Summe mehrerer Exponentialfunktionen zusammengesetzt werden.

Allerdings sind direkte Methoden zur Messung der **Teilchengrößenverteilung** wie Mikroskopie, Chromatographie und Zentrifugation viel genauer und bei breiten Verteilungen empfehlenswert.

Zur Bewertung der Ergebnisse einer Methode müssen immer deren Besonderheiten insbesondere hinsichtlich der **Wichtung** mit der Größe (der Größenexponent) berücksichtigt werden.

Zählen -  $D^1$

Belegen (adsorbieren) -  $D^2$

Wägen -  $D^3$

Lichtstreuung -  $D^6$

Um einen direkten Eindruck von der Größe, Größenverteilung und Beschaffenheit bzw. Morphologie von kolloidalen Teilchen zu bekommen, sind **mikroskopische Methoden** von besonderer Bedeutung.

#### Optische bzw. Lichtmikroskopie

Die Auflösungsgrenze optischer Mikroskope mit weißem Licht und Glaslinsen ist ungefähr 150 bis 200 nm. Dies bedeutet man erkennt undeutliche Konturen bei hohen Teilchenkonzentrationen und wenn die Teilchen in der Dispersion angeschaut werden, erahnt man die thermische Bewegung der Objekte anhand eines Flimmerns.

Eine zuverlässige Größenbestimmung ist erst ab Teilchengrößen von ca. 0,8 - 1  $\mu\text{m}$  möglich.

Morphologische Details erkennt man erst klar bei Teilchen die größer als 1  $\mu\text{m}$  sind.

Das Ultramikroskop erlaubt die indirekte Erkennung von kleinen Teilchen anhand ihres Streulichts.

Für kolloidale Teilchen ist die Elektronenmikroskopie eine unentbehrliche Untersuchungsmethode, da Objekte bis in Dimensionen von 1 nm untersucht und abgebildet werden können. Transmission- und Raster- (Scanning) Techniken sind möglich.

Der Kontrast bei der Transmissions-EM hängt von der Elektronendichte ab und deshalb für Polymere die überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind naturgemäß nicht so gut wie für anorganische Verbindungen (Elemente mit höheren Ordnungszahlen und größerer Elektronendichte).

Für kleinere Polymerteilchen sind insbesondere Markierungstechniken (staining) von besonderer Bedeutung. Phosphorwolframsäure und  $\text{RuO}_4$  oder  $\text{OsO}_4$  sind gängig.

Da kolloidale Teilchen in Wasser (immer) geladen sind spielen elektrische Felder bei deren Charakterisierung eine besondere Rolle. Es werden sehr unterschiedliche **elektrokinetische Effekte** an kolloidalen Polymerdispersionen beobachtet.

Ziel ist es Erkenntnisse über die Potenziale in der Nähe der Teilchenoberflächen zu gewinnen, da diese Informationen wichtig für die Stabilität des kolloidalen Zustandes der Dispersion sind (vgl. Vorlesung Stabilität). Eine zentrale Größe in der Kolloidchemie ist dabei das **Zeta-Potenzial**.

Das Zetapotential ( $\zeta$ -Potential) ist das **elektrische Potential** (auch als Coulomb-Potential bezeichnet) **an der Abscherschicht eines bewegten Partikels** in Suspension. Das elektrische Potential beschreibt die Fähigkeit eines (von einer Ladung hervorgerufenen) Feldes Kraft auf andere Ladungen auszuüben. Die Differenz des elektrischen Potentials an zwei Orten ist die elektrische Spannung.

Bewegt sich ein Partikel, wird durch Reibung ein Teil der locker gebundenen diffusen Schicht abgeschert und das Partikel erscheint nicht mehr elektrisch neutral, sondern besitzt wieder ein Potential. Dieses Potential an der Abschergrenze wird als Zeta-Potential bezeichnet. Damit ist es bei gleichem Medium eine relative Messgröße für das Oberflächenpotential und somit für die Ladung des Partikels. Gemessen werden kann das Zeta-Potential, indem das geladene Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt wird. Die resultierende Geschwindigkeit ist dann ein Maß für das Zeta-Potential.

Erinnerung: **Die Verteilung der Ionen um geladene Teilchen**

Eine Quantifizierung der Kräfte, die auf geladene Teilchen im elektrischen Feld wirken führt zur **HÜCKEL** bzw. **SMOLUCHOWSKI** Gleichung, die den Auswertungen zur Messung des Zeta-Potenzials (auch durch ELS) zugrunde liegt.

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Polymerdispersionen ist deren **rheologisches Verhalten**, das mittels Viskositätsmessungen beschrieben werden kann.

Viskosität von Dispersionen: Grundlagen Einstein (1906).

Das Fließverhalten verschiedener Stoffe kann in unterschiedlichem Ausmaß sehr komplex sein: plastisch, pseudoplastisch, Newton'sch, thixotrop, dilatant.

Alle diese Arten des Fließverhaltens können bei Polymerdispersionen auftreten und mehr oder weniger gezielt eingestellt werden. Dies ist auch notwendig, da entsprechend den konkreten Gegebenheiten des jeweiligen Einsatzgebietes die unterschiedlichsten Anforderungen an das Fließverhalten gestellt werden.

Beispiele:

- Wandfarbe: leichtes Fließen beim Auftragen (hohe Scherrate) aber relativ hohe Ruheviskosität
- Demo mit **Beispiellatex**: dilatante Dispersion, hohe Viskosität unter Scherung

Für viele Massenanwendungen von Polymerdispersionen ist eine **Verfilmung der Latexteilchen** von entscheidender Bedeutung, das heißt, der kolloidale Zustand muss zerstört werden und die einzelnen Latexteilchen ihre Identität verlieren.

Mit fortschreitendem Wasserverlust ändert sich während der Trocknung der kolloidale Zustand der Dispersion in folgender Weise:

**Grundlegende Prozesse der Filmbildung:**

- Dispersion auf Substrat auftragen
- H<sub>2</sub>O verdampft anfänglich mit konstanter Geschwindigkeit
- Häufig ordnen sich die Teilchen regelmäßig an (fcc oder bcc Gitter)
- Verdampfungsgeschwindigkeit erniedrigt sich bei steigender Teilchendichte
- Ein kontinuierlicher Film bildet sich zuerst an der Filmoberfläche (Hautbildung); Verdampfung wird weiter behindert
- Teilchen kommen in Kontakt und verformen sich zu Polyederstrukturen
- Wasserlösliche Produkte sammeln sich in den Zwickelvolumina
- Wechselseitige Durchdringung der Polymerketten aus benachbarten Teilchen begleitet von Vernetzungsreaktionen

Niedermolekulare Emulgatoren können die Eigenschaften des fertigen Films negativ beeinflussen, da sie aus dem Polymerfilm ausgeschwitzt werden. Sie diffundieren zur Phasengrenze und sammeln sich dort oder in hydrophilen Bereichen (vgl. Bancroft'sche Regel) im Film und wirken sich negativ auf die Wasserbeständigkeit der Beschichtung aus. Reaktive Emulgatoren oder Polymere Stabilisatoren können eine alternative sein.

Dispersionen werden durch die Mindest-Filmbildungstemperatur (MFT) charakterisiert, die maßgeblich von der Glasübergangstemperatur des Polymers bestimmt wird aber auch von der Teilchengröße abhängt; sie steigt mit zunehmender Teilchengröße leicht an. Durch die Copolymerzusammensetzung kann die MFT eingestellt werden. Auch die Trocknungsbedingungen haben einen Einfluß.

Nach Beendigung der Polymerisation ist noch eine **Nachbehandlung** der Polymerdispersionen erforderlich.

Für industrielle Latices ist die Reinigung insbesondere die weitgehende Entmonomerisierung (einschließlich der Entfernung flüchtiger organischer Nebenprodukte aus Verunreinigungen oder Hydrolyse) ein, vielleicht der wichtigste Grund, da heutzutage Restmonomergehalte im unteren ppm Bereich gefordert sind. Hierfür bieten sich drei Möglichkeiten an:

- Wasserdampfdestillation (steam stripping)
- Nachpolymerisation ('radikal boost) mit mehr Initiator und bei höheren Temperaturen
- Dialyse bzw. Ultrafiltration.

Dialyse bzw. Ultrafiltration ist die eleganteste Methode da auf die Dispersion der geringste Stress ausgeübt wird. Diese Methoden erlauben außerdem eine Rückgewinnung von Stabilisatoren, die für Applikationen nicht benötigt werden aber störende Nebenwirkungen haben können. Sie wird bspw. großtechnisch bei der kontinuierlichen VC-EP betrieben. Das wieder gewonnene Serum wird erneut in die Polymerisationsanlage eingespeist. Der Latex wird anschließend sprühtrocknet und als PVC-Pulver weiter verarbeitet.

Für Produkte, die durch halbkontinuierliche (semi-batch) Verfahren hergestellt und auch als Dispersionen verkauft werden, wird hauptsächlich die Wasserdampfdestillation oder die Nachpolymerisation angewandt.

Für physiko-chemische Modelluntersuchungen werden auch weitgehend extrem reine Dispersionen von ausschließlich Polymerteilchen in Wasser (Oberflächenspannung nahe 72 mN/m) benötigt. Hierzu werden die wasserlöslichen Bestandteile durch Dialyse, Ultrafiltration oder wiederholte Ultrazentrifugation (schnelle und einfache Methode) abgetrennt.

Der Restemulgatorgehalt wird durch einfache Oberflächenspannungsmessungen ermittelt und aus einem Vergleich mit den Kurven für die reinen Tenside abgeschätzt; nebenbei ist eine mittlere Teilchengröße zugänglich.

### Kristallisation von Latexteilchen

Einheitliche, d.h. hinsichtlich der Teilchengröße monodisperse Latexteilchen können als riesengroße, in der kontinuierlichen Phase gelöste Teilchen aufgefasst werden. In diesem Sinne ist bei Erreichen der - wie auch immer gearteten - kritischen Bedingungen ein Phasenübergang 'Lösung -> Kristall' möglich. Die ist ein typisches 'order - disorder phenomena'. Brown'sche Bewegung der Teilchen durch  $k_B T$  wird durch die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen überwunden.

Dies wird für Suspensionen aus monodispersen Teilchen auch tatsächlich beobachtet. Hier ist ein Beispiel für eine 2D-Kristallisation an der Grenzfläche zur Behälterwandung. Diese Anordnung der Latexteilchen und die damit verbundene **Bragg'sche Beugung** kann auch an der Grenzfläche Latex - Luft auftreten.

Bezüglich der Ursachen für diese Kristallisation gibt es zwei unterschiedliche Vorstellungen:

- **Langreichweitige Abstoßungskräfte** zwischen den Teilchen in einer Suspension (niedrige Ionenstärke, große Debye-Länge), die sich in einem begrenzten Raum befindet ( $V = \text{konst.}$ ) führen zu einer regelmäßigen Anordnung um maximale Raumausfüllung durch die Teilchen zu gewährleisten. Die Entropie der Teilchen ist im Kristall größer, da die Teilchen an ihrer Position rotieren können, als im Koagulat, wo die Teilchengrenzflächen direkten Kontakt haben und deren Bewegungsmöglichkeiten viel eingeschränkter sind.
- **Langreichweitige Anziehungskräfte** zwischen den Teilchen, da bei sehr verdünnten Suspensionen 3D-Kristalle in begrenzten Bereichen des Volumens der Suspension auftreten (geordnete und ungeordnete Bereiche in der selben Suspension koexistieren; Phasenseparation; Phasendiagramme mit 'Gefrier-

und Schmelzpunkten; **Beispiellatex zeigen**); allerdings auch bei extrem geringen Ionenstärken.

Faustregel: der mittlere Abstand der Teilchen im Kristall entspricht etwa zweimal der Debyelänge.

Der Unordnung - Ordnungsübergang in Suspensionen kann auch durch äußere Kräfte, die die Teilchen gegen eine Barriere (Grenzfläche beliebiger Art pressen) erzwungen werden. Im Fall des Beispiellatex ist es Gravitation gegen den Gefäßboden; der Vorgang kann in der Zentrifuge beschleunigt werden.

Die regelmäßige Anordnung der Latexteilchen bewirkt Bragg'sche Beugung einfallender Lichtstrahlen und das Auftreten von Beugungsmustern bzw. auch die Dispersion zusammengesetzten Lichts wie bspw. des Sonnenlichts.

**Achtung:** die einfache Bragg-Gleichung muss für Latexteilchen modifiziert werden, da der Brechungsindex im Innern der Kristalle - anders als bei Röntgenstreuung - merklich von 1 abweicht.

Latexkristalle sind von Interesse für eine Reihe potenzieller Anwendungen wie bspw. für die Datenspeicherung (Adressierung einzelner Teilchen) oder als Materialien mit einer optischen Bandlücke (Auslöschung bestimmter Wellenlängen durch destruktive Interferenz).

## Wichtige Applikationsgebiete für Polymerdispersionen

Da alle Polymere in die Form einer Dispersion gebracht werden können, können bzw. könnten Polymerdispersionen für alle denkbaren Anwendungen eine Rolle spielen.

Zur Zeit werden ca. 10 Millionen (metrische) Tonnen Polymere (Trockenmasse) als synthetische Polymerdispersionen für die unterschiedlichsten Anwendungen weltweit benötigt. Die Wachstumsrate beträgt pro Jahr etwa 4-5%.

Die Entwicklung von Produkten, hier Polymerdispersionen, für eine spezielle Anwendung erfordert - in den meisten Fällen, oder so sollte es zumindest sein - immer auch grundlegende Kenntnisse über den der Anwendung zu Grunde liegenden Prozessen.

### Papier

Papiere bzw. papierähnliche Materialien werden bereits mehrere tausend Jahre von den Menschen genutzt und wurden die meiste Zeit ohne Polymerdispersionen hergestellt.

Die Vorgänger unseres heutigen Papiers waren Papyrus und Pergament, die bereits 3000 Jahre vor Christus in Ägypten zum Beschreiben benutzt wurden. In China wurden zuerst Streifen von Bambus oder Stoff genutzt.

Die Erfindung des Papiers geht auf das Jahr 105 zurück und wird Ts'ai Lun in China zugeschrieben, der ein einheitliches Schreibmaterial aus verfilzten Pflanzenfasern hergestellt hat. Er nutzte Lumpen, oder Fasern aus Baumrinde, oder Bambus. Das pflanzliche Material wurde in Mörsern zerstoßen und unter Zugabe von Wasser wurde ein homogener Brei gefertigt, der sogenannte Holzbreibrei (fibre pulp). Mit einem Handrahmen wurde eine dünne Schicht diese Breis abgeschöpft und eingetrocknet. Das sind auch heute noch die grundlegenden Schritte der Papierfertigung. Die Kunst der Papierherstellung erreichte 751 Zentralasien, 793 Bagdad und im 14. Jahrhundert gab es mehrere Papiermühlen in Europa. Heute ist der Schöpfrahmen für Massenanwendungen durch einen schnell rotierenden Zylinder ersetzt.

Warum brauchen wir heute soviel Polymerdispersionen für die Papierherstellung? Der Hauptgrund liegt in den gestiegenen Qualitätsanforderungen: Papier ist in der heutigen Qualität und zu heutigen Preisen ohne Polymerdispersionen nicht herstellbar.

Und das obwohl in einem 'Standard'-Papier weniger als 1 Masse-% an Polymerdispersionen enthalten sind. Aber die Gesamtmasse an Papier macht's; denn bspw. werden in den USA ca. 330 kg Papier pro Kopf verbraucht, was ca. 3 kg Polymerlatex (Trockensubstanz) pro Kopf betrifft. In China ist der Papier-Pro-Kopf-Verbrauch z. Z. ca. 25-30 kg. Diese Zahlen verdeutlichen ein riesiges Wachstumspotenzial!!!

Moderne Papierherstellungsanlagen sind gewaltige technische Wunderwerke. Papierbahnen in 10 Meter Breite werden mit Geschwindigkeiten von 2000 m/Minute oder 120 km/h durch die Anlage gejagt.

Modernes Papier ist praktisch ein faserverstärktes Pigment - Bindemittel - Luft Kompositmaterial.

#### Latices als Bindemittel für die Papierherstellung

Im englischen Sprachgebrauch sind dies Polymerdispersionen für 'paper coating'. Dieser Prozess beinhaltet die Beschichtung der Papieroberfläche mit einer wässrigen pigmenthaltigen Beschichtungsmasse der sogenannten 'coating color'. Die Polymerdispersion hat die Aufgabe die Pigmentteilchen zusammenzubinden und befördert auch die Haftung der Pigmentschicht auf den Papierfasern. Außerdem helfen die Polymerdispersionen die Verarbeitbarkeit und Lauffähigkeit der Pigment-Beschichtungsmasse in der Papierherstellungsmaschine zu verbessern. Homogenität, Glätte, Glanz und Bedruckbarkeit der Papieroberfläche werden im Verlauf des paper coating eingestellt, um den unterschiedlichsten Anforderungen insbesondere während des Bedruckens gerecht zu werden.

#### Latices für Oberflächenverleimung, -versiegelung bzw. -veredlung

Dieser Prozess wird im Englischen als (surface sizing) bezeichnet und bedeutet eine pigmentfreie Anwendung hydrophobisierender Agenzien in Kombination mit Stärke. Stärke hat erhöht die Festigkeit des Papiers und das 'sizing agent' hydrophobisiert das Blatt und reduziert die Wasseraufnahme. Dadurch wird die Oberflächenverteilung und die Eindringtiefe der Druckfarben kontrolliert sowie die Nassfestigkeit des Papiers erhöht.

Hauptklasse für 'paper sizing' Dispersionen sind Polyacrylatcopolymerdispersionen, die mit Schutzkolloiden stabilisiert sind (Stärke). Die Schutzkolloide sind dabei an die hydrophoben Kerne durch Kettenübertragung während der Polymerisation kovalent gebunden.

#### Anwendungen in der Anstrich und Lackindustrie

Schmuck- und Schutzanstrichstoffe auf der Basis wässriger Polymerdispersionen gibt es für alle Anwendungen von Lacken. Gesteigertes ökologisch orientiertes Kaufverhalten und gesetzliche Regelungen sind die Haupttriebkkräfte für die Ablösung lösungsmittelbasierter Systeme.

Hauptanwendungsgebiete: Innenfarben, Außenfarben, Putze, Grundierungen, Holzbeschichtungen (in Westeuropa ca. 750 000 Tonnen Dispersion)

Lösungsmittelhaltige Systeme besitzen z. T. noch bessere Verfilmungseigenschaften und haben damit auch Vorteile hinsichtlich der Qualität der fertigen Beschichtung.

Eine Beschichtung ist ein kompliziertes fein abgestimmtes System und nicht einfach nur 'Farbe': neben der Polymerdispersion als dem Bindemittel enthalten sie Füllstoffe (hauptsächlich Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ); Weißpigment ( $\text{TiO}_2$ ), Dispergiermittel (Polyacrylat, Polyphosphat), Viskositätsregler (Celluloseether und assoziative Verdicker), Alkali und Ammoniak zur Einstellung des pH-Wertes, Entschäumer, Konservierungsmittel, und geringe Mengen Lösemittel zur Verbesserung der Filmbildung (für Lacke bis zu 10%).

Die Pigmentvolumenkonzentration (PVK) ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Beschichtung. Sie beschreibt das Verhältnis des Volumens an Pigmenten ( $V_P$ ) und Füllstoffen ( $V_F$ ) zum Gesamtvolumen der getrockneten Beschichtung, das zusätzlich aus dem Bindemittelvolumen ( $V_B$ ) besteht.



Pigment und Füller ändern ihre Form während der Eintrocknung nicht, aber die Latexteilchen verfilmen (vgl. Filmbildung).

Die dichteste Packung aus Pigment, Füllstoff und verfilmten Bindemittel in der fertigen Beschichtung definiert die kritische PVK (KPVK).

Anmerkung: Für monodisperse Kugeln ist die PVK ~76 % und 24 % Bindemittel füllen dann die Beschichtung vollständig aus. Die KPVK muss experimentell bestimmt werden, da sowohl die Pigment- als auch die Füllstoffteilchen weder Kugelgestalt haben noch eine einheitliche Größe haben.

In den meisten Fällen gibt es für eine gegebene Anwendung verschiedene Monomerkombinationen als Alternativen; was verwendet wird, hängt von der Verfügbarkeit und den Kosten ab. So sind bspw. nicht in allen Regionen Versaticsäurevinylester (Veova) und Ethylen verfügbar bzw. polymerisierbar. Veova10 ist bspw. der 2,2-Dimethyldekansäurevinylester.

Die Copolymerisationsparameter erlauben es nicht Styrol-Vinylacetat Copolymere herzustellen.

Kleinere Mengen an Comonomeren wie Vernetzer oder hydrophile Comonomere werden genutzt, um die Eigenschaft des Bindemittels weiter zu optimieren.

Über die **Pigmente bzw. Füllstoffe**, die im Bindemittel eingebettet sind, können auch viele Eigenschaften der fertigen Beschichtung gesteuert werden.

Die wichtigste Eigenschaft der Pigmente und der Füllstoffe ist die Deckkraft bzw. die Brechzahl; genauer des Verhältnisses Brechzahl des Bindemittels zur Brechzahl des Pigments. Substanzen mit einer Brechzahl über 1,7 werden als Pigmente bzw. Weißpigmente bezeichnet.

Einige Brechzahlen relevanter Substanzen: Luft 1,0

Wasser 1,33

Polymere 1,4 - 1,6

Rutil 2,7

Anatas 2,55

Calciumcarbonat 1,57

Quarz 1,55

Eigenschaften, die durch **Pigmente** beeinflusst werden sind: Farbton, Glanz, Kontrastverhältnis (Deckkraft des Anstrichs), Wetterbeständigkeit. **Füllstoffe** beeinflussen z. Bsp. den Festkörpergehalt, das spezifische Gewicht, die mechanische Beständigkeit, die Oberflächenstruktur, die Gasdurchlässigkeit, das rheologische Verhalten, die Helligkeit.

TiO<sub>2</sub>, das eine sehr hohe Brechzahl besitzt ist ein sehr gutes Weißpigment; hat aber in der reinen Form den Nachteil der Photoaktivität.

Anwendungen von Polymerdispersionen in der **Klebstoffindustrie**

Klebstoffe verbinden zwei Körper ohne das Gefüge derselben wesentlich zu verändern; sie müssen zwei Eigenschaften haben: hohe Adhäsion und hohe Kohäsion.

Die Entwicklung synthetischer Polymerer und synthetischer Klebstoffe verlief weitgehend parallel. Nitrocellulose eines der ersten halbsynthetischen Polymere wurde Anfang des 20. Jahrhunderts als ätherische Lösung von der Schuhindustrie zum Verkleben von Leder eingesetzt.



Der heute erreichte Stand der Klebstoff und Klebetechnik macht es in immer stärkerem Maße möglich, kraftschlüssige Verbindungen verschiedener Materialien herzustellen so dass die klassischen Verfahren wie Schweißen, Nieten, Schrauben, Nähen durch das Kleben verdrängt werden. Im Flugzeug und Raketenbau werden tragende Elemente serienmäßig durch Kleben verbunden. Weltmarkt für Klebstoff ca. 15 Milliarden Euro.

#### Haftklebstoffe (PSA - pressure sensitive adhesives)

Diese Stoffe bilden durch geringen Anpressdruck Haftung auf nahezu allen Oberflächen aus. Die ersten Vertreter dieser Stoffklasse waren Heftpflaster, die 1845 in den USA von dem Arzt Day und 1882 in Deutschland von P. Beiersdorf patentiert.

Hauptstoffklasse für Selbstklebefolien sind heute Acrylatdispersionen; in Europa werden jährlich über 3 Milliarden m<sup>2</sup> Selbstklebefolien hergestellt (etwa 1/3 der Weltproduktion). Bei ca. 20 g / m<sup>2</sup> entspricht dies in etwa 58 kt Klebstoffbedarf in Europa.

Der Tack als Maß für die Klebrigkeit einer polymeren Beschichtung hängt in sehr starkem Maße von der Glasübergangstemperatur des Polymers und der Anwendungstemperatur ab; letztere sollte ungefähr 50-80 Grad oberhalb T<sub>g</sub> sein.

Die Festigkeit der Klebeverbindung wird stark von der Molmasse beeinflusst; es gibt ein Maximum in der Kurve. Im Bereich des Maximums kann die Haftung allerdings so hoch sein, dass Kohäsionsbruch eintritt, d.h., die Klebstoffschicht reißt in sich und nicht die Haftstelle zum Material (Adhäsionsbruch)

Bei niedrigen Molmassen erfolgt eine gute Benetzung der Oberflächen (eine gute Adhäsion) und bei hohen Molmassen ist die innere Festigkeit des Klebstofffilms erhöht. Diese scheinbar widersprüchlichen Forderungen lassen sich im Verlauf der Polymerisationsreaktion durch entsprechende Maßnahmen gut erfüllen; d.h. es werden im Verlauf der radikalischen Polymerisation zu verschiedenen Zeiten während der Reaktion die adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften im (kumulativen) Polymerprodukt eingestellt. Der Einsatz von Kettenüberträgern (Reglern) bei niedrigeren Umsätzen führt zu einer Verbesserung der Adhäsion während die Kettenübertragung zum Polymer, die am Ende der Polymerisationsreaktion durch einen höheren Radikalstrom gefördert werden kann, zu einer Kohäsionsverbesserung führt

Adhäsion und Kohäsion (oder das Klebwertniveau) müssen allerdings für unterschiedliche Anwendungsgebiete optimiert werden.

#### Industrieklebstoffe zum Kaschieren (d.h. zum dauerhaften Verkleben von flächigen Substraten)

Hierfür beträgt der Anteil wässriger Polymerdispersionen etwa 40 % neben lösungsmittelhaltigen Klebstoffen und Schmelzklebstoffen (hotmelts). Als wässrige Systeme werden hauptsächlich **sekundäre PUR Dispersionen** eingesetzt; da Polyurethane eine exzellente Adhäsion und extrem hohe Verklebefestigkeiten besitzen und diese Produkte sind heißaktivierbar. Wichtige Anwendungsgebiete sind die Möbelfolienkaschierung (Beschichtung von Holzfasernplatten) und die Kaschierung von Formteilen für die Innenausstattung von Autos (Innenverkleidung, Armaturenbrett etc.).

Bei den PUR mit Polyesterpolyolen bilden die Polymere kristalline Bereiche aus, die wesentlich zur inneren Festigkeit der Klebeverbindung beitragen (hohe Kohäsion in den kristallinen Bereichen). Im Bereich der Schmelztemperatur der Polyesterpolyol-Kristalle (ca. 50 °C) werden die Kaschierklebstoffe thermoaktiviert, sie sind weich und siegelfähig. Beim Abkühlen rekristallisieren die Polyolsegmente wodurch sich schnell die innere Festigkeit des Klebstofffilms erhöht.

Eine andere wichtige Anwendung ist die Verbundfolienkaschierung für Verpackungen von Lebens- und Genussmitteln [bspw. Kaffee: PE (damit die Verpackung heißsiegelbar ist) + Metallfolie (für den Aromaschutz) + Polyesterfolie (für mechanische Festigkeit und gute Bedruckbarkeit)], bedruckbare Schaltungen in der Elektronikindustrie (Kupferfolie + Polymer), Kreditkarten und fälschungssichere Ausweise. Zur Herstellung einer Klebeverbindung wird der Klebstoff einseitig auf eine Folie aufgetragen und getrocknet (ca. 1-3,5 g Feststoff pro m<sup>2</sup>); danach wird eine weitere Folie aufgetragen.

Für Hochleistungsanwendungen wo bspw. Kochfestigkeit und Sterilisationsfähigkeit gefordert sind, werden der Dispersion Vernetzer zugesetzt wofür sich Wasserverdünnbare Polyisocyanate anbieten. Zur Verbesserung der Wirkung der Isocyanate können die Folien Corona vorbehandelt werden (Plasma), wodurch reaktionsfähige Hydroxylgruppen auf der Folienoberfläche entstehen.

### Anwendungen in der Textilindustrie

Die Einsatzgebiete von Textilien, die ursprünglich ausschließlich als Bekleidung zum Schutz vor Wärme und Kälte dienten, haben sich heutzutage grundlegend geändert. Sie finden auch Einsatz überall dort wo in der Technik flexible, leichte und verformbare Materialien benötigt werden. Marktaufteilung ist heute:

- 45 % Bekleidungstextilien
- 30 % Heimtextilien
- 25 % technische Textilien

Polymerdispersionen werden in der Textilindustrie und Vliesstoffindustrie eingesetzt als:

- Ausrüstungsmittel
- Beschichtungsmittel
- Bindemittel

Dispersionen werden ebenfalls in der Teppichindustrie eingesetzt. Die hauptsächlichsten Produktgruppen für diese Anwendungsgebiete sind:

- Styrol - Butadien Copolymere
- Reinacrylate
- Polyvinylacetate
- Styrol - Acrylat Copolymere
- VAC - Ethylen Copolymere
- PUR und Mischungen

Polymerdispersionen werden hauptsächlich für zwei Aufgaben eingesetzt: dem Verkleben von Fasern (auch Beflockung von Substraten - Tiefenwirkung) und dem Beschichten von Geweben (Oberflächenwirkung). Die Möglichkeit des Einsatzes von wässrigen Polymerdispersionen bei der Textilbeschichtung machte auch neue Anwendungen möglich.

Auch eine Wursthülle ist egal ob als Naturdarm oder als beschichtetes Gewebe ein high-tech bzw. high-chem Material!!!

Der Ausrüstungsprozess von Geweben mit Polymerdispersionen kann oft mehrere Effekte beinhalten. Eine wichtige Aufgabe, die durch den Einsatz von Polymerdispersionen erfüllt wird ist Erhöhung der Schiebefestigkeit der Fasern gegeneinander auch in gewebten Textilien.

**Einige interessante Anwendungen** von beschichteten Geweben und die Ausrüstungseffekte:

- Bezugstoffe (Erhöhung der Scheuer-, Schnitt- und Schiebefestigkeit, Verringerung der Anschmutz- und Brennbarkeit, Hydrophobisierung, Anti-Mottenfrass)
- Gewebe oder Vliesstoffe für Batterieseparatoren (Glas oder Polyesterfasern als Taschen für die Bleistäbe der Anode; schiebefest, beständig gegen 40 %ige  $H_2SO_4$ , keine Fremdionen, elastisch um Volumenschwankungen auszugleichen  $PbO \leftrightarrow PbSO_4$ )
- Glasgittergewebe (Schiebefestausrüstung und Schutz des alkalischen Glases gegen Korrosion, Einbau in Zement beim Hausbau)
- Pigmentdruckfarben (Pigmente, die keine Affinität zum Fasermaterial haben, werden fixiert, hohe Adhäsion zur Faser ist erforderlich aber auch hohe Kohäsion); Binderfilm hat Schichtdicke von ungefähr 8 - 10  $\mu m$  in dem die Pigmente eingelagert sind und muss gegen alle möglichen Reinigungsprozeduren beständig sein.
- Teppichbodenbeschichtung (die Teppichfasern werden auf einem Gewebe (PP oder Polyester) fixiert; carboxylierte Styrol-Butadien Dispersionen, flammhemmende Ausrüstung mittels Mineralien; kann auch als Schaumbeschichtung durch Einmischen von Luft durchgeführt werden; anschließende Vernetzung)

### **Anwendungen in der Lederindustrie**

Die Umwandlung der Rohhaut erlegter Tiere in Leder ist seit ca. 100.000 Jahren bekannt. Rauch oder Fett zur Haltbarmachung wurden im Mittelalter durch pflanzliche Gerbstoffe und Alaun  $[KAl(SO_4)_2]$  abgelöst. Die Entwicklung der Chromgerbung vor ca. 100 Jahren, brachte den Durchbruch zu kostengünstigen Prozessen. Weltweit werden ca. 1400 Millionen  $m^2$  Rohhäute pro Jahr erzeugt.

Bei der Lederherstellung werden Polyacrylat bzw. Polybutadien-Dispersionen aber auch PUR-Dispersionen als Bindemittel und Appreturen (PUR) in der Lederzurichtung eingesetzt.

Dabei handelt es sich um eines der ältesten technischen Einsatzgebiete von Polymerdispersionen: 1931 Corialgrund<sup>®</sup> eine Dispersion auf der Basis von Polyacrylsäuremethylester.

### Anwendungen in der Bauindustrie

In Westeuropa werden für die Bauindustrie ca. 1,3 Millionen Tonnen synthetische Polymere in Form von wässrigen Dispersionen hergestellt; vzw. als Bindemittel und Beschichtungsmaterialien.

Dispersionspulver (redispersierbare Dispersionen) für Trockenmörtel.

Bitumenmassen und Asphalt werden mit Polymerdispersionen entscheidend vergütet.

Der Gehalt an Polymer in bauchemischen Formulierungen variiert zwischen 3 und 15 Gew-%.

### Anwendungen in der Medizin und Pharmazie

Die zuverlässige therapeutische Wirkung von Arzneimitteln hängt nicht nur von den eigentlichen Wirkstoffen ab sondern ebenso von den Hilfsstoffen und der Formulierung.

Die sogenannte pharmazeutische Technologie ist heute eine sehr innovative Wissenschaft und sie hat, wichtige Aufgaben zu erfüllen:

Geschmacks- und Geruchsabdeckung

Trennung unverträglicher Bestandteile in einer Arzneiform

Magensaftresistenz

gezielte Wirkstofffreisetzung

Diese 'Hilfsstoffe' müssen besonders hohen Reinheitsanforderungen genügen sowie Löslichkeit und Permeabilität im menschlichen Verdauungskanal zuverlässig erfüllen.

Heute finden wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von Celluloseestern (sekundäre Dispersionen oder pseudo-Latex) oder (Polymethacrylaten) weltweit Anwendung bei der Herstellung von pharmazeutischen Präparaten.

Polymethacrylate erfüllen in nahezu idealer Weise bestimmte Anforderungen wie hohe chemische Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen (lange Lagerung ist möglich), sichere und reproduzierbare Herstellung, keine Aufnahme durch die Haut oder den Verdauungskanal, geringe Toxizität, Beständigkeit in Verdauungssäften.

Primäre und sekundäre Dispersionen werden eingesetzt (PMA-Dispersionen). Stabilisierung durch Carboxylatgruppen, die durch partielle alkalische Verseifung erzeugt werden.

Während der Herstellung des fertigen Arzneimittels müssen die Teilchen vollständig verfilmen. MFT sollte in idealer Weise bei 10 °C liegen; man kann auch pharmazeutische verträgliche Weichmacher einsetzen wie Zitronensäure (2-hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure) oder Sebacinsäureester (1,8-octandicarbonsäure).

### Gerüststrukturen

Die Wirkstoffe werden häufig in schwammähnliche porenhaltige Polymergerüste eingebaut (Matrixtabletten); der Wirkstoff wird durch Porendiffusion freigesetzt

### Überzüge

Das Überziehen von kugelförmigen oder ellipsoiden Kernen mit dünnen Polymerfilmen (10 bis 50 µm Dicke) ist die Weiterentwicklung des traditionellen Zuckerdrahierens.

### Transdermale therapeutische Systeme (TTS)

TTS sind wirkstoffhaltige Pflaster mit Mehrschichtaufbau, PMA-Dispersionen werden eingesetzt, sie bilden nach dem Trocknen flexible Schichten, die den eingebetteten Wirkstoff kontrolliert an die Haut abgeben.

### Nanopartikel als Arzneistoffträger

Gezielte Wirkstofffreigabe setzt auch immer den Transport des Wirkstoffs an den Bestimmungsort voraus.

Applikation über die Venen erfordert Arzneistoffträgersysteme im Größenbereich unter 4 µm, um Embolien zu vermeiden. Dieser Größenbereich ist absolut geeignet für die direkte Anwendung von Polymerdispersionen.

Kolloidale Arzneistoffträger werden zur Zeit in Form von Mizellen, Emulsionen oder Liposomen eingesetzt. Beispiele: Sojaöl-Emulsionen zur intravenösen Ernährung, Liposomen zum Einbringen in die Haut, Lunge oder den Blutkreislauf.

Feste Polymerteilchen bieten den Vorteil einer verzögerten und kontrollierten Wirkstoffabgabe, eines besseren Schutzes des Wirkstoffs und einer Modifizierung der Teilchenoberfläche (Schutz vor körpereigenen Abwehrkräften und Zielsuche).

Primäre und sekundäre Polymerdispersionen können eingesetzt werden. Die Polymere sollten eine gute biologische Abbaubarkeit besitzen wodurch PMA, PS und PAm als Bestandteile - außer für Grundsatzuntersuchungen - in vivo nicht in Frage kommen. Gute biologische Abbaubarkeit im menschlichen Körper besitzen Poly(alkylcyano-acrylate). Monomere: Methyl, Ethyl oder Butyl-cyanoacrylat. Die Polymere werden durch anionisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation dargestellt und finden auch in chirurgischen Klebstoffen Verwendung. Als Stabilisator während der Polymerisation werden Dextrane benutzt. Der Wirkstoff kann entweder während der Polymerisation bereits anwesend sein oder nachträglich durch die Teilchen absorbiert werden.

Auch Nanokapseln aus Poly(alkylcyano-acrylaten) können direkt durch Polymerisation dargestellt werden.

Um die Nanopartikel in vivo durch intravenöse Injektion anwenden zu können, muss deren Oberfläche so modifiziert werden, dass sie vom Immunsystem nicht als körperfremde Objekte erkannt werden. Partikuläre Fremdkörper werden im Blut sofort durch Makrophagen aufgenommen und binnen Minuten in der Leber angereichert (gut für drug targeting bei Leberkranken).

Mit PEG modifizierte Teilchen können praktisch durch die Leber-Makrophagen nicht erkannt werden und in der Blutbahn ungehindert zirkulieren.

Potenzielle Anwendungsgebiete: Verabreichung von Zytostatika intravenös sowie oral von Peptiden und Proteinen. Im letzteren Fall wird deren Schädigung im Darm-

trakt vermieden. Außerdem wurde bei der oralen Gabe von verkapselten Insulin eine Depotwirkung von über 20 Tagen beobachtet.

### Biochemische und medizinische Diagnostik

Viele Agglutinationstests zur Erkennung bestimmter Krankheiten und Stoffen beruhen auf einer Antikörper (AB) - Antigen (Ag) - Reaktion; bspw. Rheumatests, Schwangerschaft (HCG-Nachweis), Tests auf C-reaktives Protein (für über 100 Infektionskrankheiten und mehr als 60 Hormone und Arzneistoffe)

Polymere Kolloide in der Diagnostik:

Klaibrierungsstandards zur TG-Bestimmung

Zellmarker über AB Latices in der Mikroskopie

Zellabtrennung über AB-gelabelte magnetische Latices

Chromatographie über AB-Latices

Enzym-Immobilisierung

Ag-Latices zur Herstellung von Antikörpern in Tieren

SEC über mikroporöse Partikel

DNA-Separation über Affinitätschromatographie

Protein-Reinigung

Prinzipien der auf Latexteilchen basierenden Diagnostik / Substanzidentifizierung (Immunoassays):

In vielen Fällen werden monoklonale AB adsorptiv an hydrophobe einheitliche Latexteilchen unspezifisch gebunden (Hochaffinitätsadsorption). Bei Zugabe von für den AB<sup>1</sup> spezifischen Antigenen<sup>2</sup> koagulieren die Latexteilchen und bilden einen sichtbaren Niederschlag. Ag - modifizierte Latexteilchen werden auch eingesetzt, die dann bei im Patienten Serum vorhandenen AB ausflocken. Diese Tests sind einfach durchführbar (Tüpfelplatte bzw. Glasplatte).

Agglutinationstests werden häufig zur Überwachung von Arzneimitteln im Blut eingesetzt (drug monitoring), da die Agglutination durch die Anwesenheit des Arzneistoffs verringert wird (vollautomatische Trübungsdetektion).

---

<sup>1</sup> Polyklonale Antikörper sind [Antikörper](#), die aus dem [Serum](#) immunisierter Säugetiere gewonnen werden. Dies bedeutet, dass es sich um ein Gemisch mehrerer verschiedener Antikörper unterschiedlicher Spezifität handelt, die dasselbe Antigen an verschiedenen [Epitopen](#) erkennen und daran binden. Im Gegensatz dazu werden [Monoklonale Antikörper](#) aus dem Zellüberstand einer immortalisierten Zelllinie, die aus einer Einzelzelle hervorgegangen ist, gewonnen, und sind daher alle identisch.

<sup>2</sup> Antigene sind Stoffe, die potentiell in [Wirbeltieren](#) die Bildung von [Antikörpern](#) anregen. Antikörper sind [Proteine](#), die spezifisch an die ihre Bildung anregenden Stoffe gebunden werden. Die spezifische Bindung von Antikörpern an Antigene ist ein wesentlicher Teil der [Immunität](#) gegen [Pathogene](#). In dem Fall bezeichnet man die Induktion der Bildung von Antikörpern als "Immunantwort" des tierischen Lebewesens. Antigene können also eine Immunantwort auslösen und damit immunogen wirken, jedoch ist nicht jedes Antigen auch immunogen.

Durch spezifische Bindung der AB bzw. Ag an die Latexteilchen können Selektivität und Empfindlichkeit der Tests häufig entscheidend gesteigert werden. AB / Ag sind Proteine, deren -COOH, -SH oder -NH<sub>2</sub> Gruppen zur spezifischen Bindung genutzt werden können. Dazu müssen durch Copolymerisation oder polymeranaloge Reaktionen entsprechende reaktive Gruppen als Partner an die Teilchenoberflächen gebracht werden. Bspw. können -NH<sub>2</sub> und -COOH Gruppen über eine Aktivierung mit Carbodiimid (R-N=C=N-R, bspw. Dicyclohexylcarbodiimid wie bei der Merrifield Synthese) zur Reaktion gebracht werden.

## Blockcopolymeren (BCOPO's) in selektiven Lösungsmitteln

Ein wichtiger Punkt zum Verständnis des Verhaltens von BCOPO's in selektiven Lösungsmitteln ist das Lösungsverhalten von Polymeren bzw. die Lösungstheorie von Polymeren.

**Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln** nehmen einen besonderen Platz im System der heterophasigen oder heterogenen Polymere ein. Ihre Eigenschaften werden weitgehend durch die Unverträglichkeit der einzelnen Blöcke bestimmt, die aber kovalent miteinander verbunden sind. Somit existieren abstoßende und anziehende Eigenschaften auf begrenzten Längenskalen, die die Ursache für die Vielfalt an Morphologien in diesen Systemen ist.

Das Verhalten von BCOPO's in Lösungen wird darüber hinaus von den Wechselwirkungen der einzelnen Blöcke mit dem Lösungsmittel bestimmt. In einem selektiven Lösungsmittel, d. h. in einem Lösungsmittel, das nur einen Block löst, kommt es zur Segregation unter Ausbildung von ähnlichen Strukturen wie im Blockcopolymerfestkörper. Aggregation in einem selektiven Lösungsmittel findet statt, um den Kontakt des unlöslichen Blocks mit dem (ungeliebten) Lösungsmittel zu minimieren.

Aber auch in einem Lösungsmittel, das beide Blöcke löst, bildet sich keine homogene, einheitliche Lösung sondern es entstehen Assoziate bzw. aggregierte Strukturen unterschiedlicher Morphologie (die Polymere in beiden Blöcken sind auch in Lösung unverträglich). Derartige BCOPO's werden 'doppeltlyophil' genannt.

Die Herausbildung thermodynamischer Gleichgewichtsstrukturen erfordert aber in jedem Fall die Beweglichkeit beider Blöcke.

Bei BCOPO's in selektiven Lösungsmitteln kann es ähnlich wie bei niedermolekularen Tensiden zur spontanen Emulgierung / Mizellbildung kommen. Diese Analogie beinhaltet zwangsläufig auch die Analogie zu (emulgatorfrei hergestellten) Latexteilchen.

Unter diesem Blickwinkel sind BCOPO's in selektiven Lösungsmitteln eine spezielle Form von sekundären Polymerdispersionen. Da BCOPO's häufig durch lebende bzw. kontrollierte Polymerisationstechniken hergestellt werden, besteht ein wichtiger Unterschied zu 'normalen' Latexteilchen (hergestellt durch radikalische Polymerisation) darin, dass eine viel größere Variabilität im Längenverhältnis zwischen lyophilen und lyophoben Blöcken - relativ leicht - eingestellt werden kann. Bei Latexteilchen stammen die lyophilen Gruppen von Initiatorresten (den Primärradikalen) bzw. lyophilen Comonomeren her und sind eher isolierte Gruppen als blockähnliche Strukturen.

**(Spontane) Emulgierung** von BCOPO's in selektiven Lösungsmitteln findet häufig statt, wenn Beweglichkeit beider Blöcke gegeben ist. Ausschlaggebend ist aber der lyophobe Block, dessen Glasübergangstemperatur unterhalb der aktuellen Temperatur sein sollte.

Einige thermodynamische Betrachtungen sind immer hilfreich, diesen Prozess besser zu verstehen. Packung der Moleküle (ein geometrisches Problem) und Thermodynamik (energetisches Problem) sind untrennbar miteinander verknüpft.



Die **Morphologie** der sich ausbildenden Aggregationsstrukturen wird maßgeblich von dem Größenverhältnis hydrophober zu hydrophiler Gruppe (Blöcke) bestimmt.

Dieses Verhältnis kann mit Hilfe des **Packungsparameters** recht einfach für sphärische Strukturen veranschaulicht werden.

Die sphärischen Aggregationstrukturen bei relativ niedrigen Konzentrationen werden in Analogie zu denen niedermolekularer Tenside Mizellen genannt. Sie nehmen aber eine Übergangstellung zwischen Mizellen und Latexteilchen ein. Die Relaxationszeiten sind viel, viel länger und können wie die für Latexteilchen praktisch unendlich werden:

Eine BCOPO-Mizelle ist durch folgende Größen eindeutig charakterisiert: Kerndurchmesser, hydrodynamischer Durchmesser, Schichtdicke und Aggregationszahl.

Diese Parameter von BCOPO-Mizellen oder BCOPO-Teilchen skalieren mit der Blocklänge; sie erhöhen sich mit der Länge des unlöslichen Blocks ( $N_A$ ) und verringern sich mit der Länge des löslichen Blocks ( $N_B$ ).

Bestimmung der Aggregationszahl: Mizellgröße (LS) und Molmasse (SEC). Die Aggregationszahl der Mizellen skaliert mit der Länge des lyophoben Blocks.

Diese Beziehung gilt für niedermolekulare Tenside und Blockcopolymere und scheint daher allgemeingültig zu sein. Hierbei ist zu beachten, dass die Blockcopolymere durch Polymerisationstechniken hergestellt wurden, die eine Kontrolle der Kettenlänge gestatten und enge Molmassenverteilungen besitzen.

Die Gültigkeit für die Aggregationszahl von Latexteilchen, die durch direkte Emulsionspolymerisation (d. h. in Wasser) hergestellt wurden ist nicht zu erwarten, da Teilchenbildung und Teilchenwachstum anderen Gesetzmäßigkeiten folgen als die Aggregation in selektiven Lösungsmitteln.

Außerdem ist für Polymere hergestellt durch 'normale' radikalische Emulsionspolymerisation die Kettenverteilung sehr breit, was im Kontext mit der hydrophil - hydrophoben Bilanz der Moleküle einer Mischung unterschiedlicher Tenside mit jeweils unterschiedlicher CMC und  $N_{agg}$  entspricht.

Wie relativ stark die CMC von der Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils abhängt soll am Beispiel der Alkylsulfonate verdeutlicht werden: die CMC ändert sich pro 2  $CH_2$ -Gruppen (was ungefähr einer Monomereinheit entspricht) um ca. den Faktor 3. Diese Verbindungen sind absolut monodispers darstellbar.

Blockcopolymere auch wenn sie durch anionische Polymerisation synthetisiert werden besitzen im Gegensatz zu den Alkylsulfonaten oder anderen niedermolekularen Tensiden eine im Vergleich unendlich breite Molmassenverteilung, wie anhand der folgenden Modellbetrachtungen verdeutlicht werden soll:

In einer Polymerprobe mit einer mittleren Kettenlänge von 100 und einer Gauß-Verteilung der Kettenlängen um diesen Mittelwert haben für einen Polydispersitätsindex = 1.03, wie er bei gut laufenden anionischen Polymerisationen von Styrol erreicht werden kann, nur 2,3 % der Polymermoleküle exakt eine Länge haben, die dem mittleren Polymerisationsgrad von 100 entspricht.

Es ist offensichtlich, das auch im Fall von anionisch hergestellten Blockcopolymeren (ähnlich wie im Fall von radikalischen Emulsionspolymerisationen) die aggregierten Teilchen aus molekularen Gemischen bestehen. Mit anderen Worten es liegen im Fall von Blockcopolymeren immer **molekular uneinheitliche, gemischte Mizellen** (mixed micelles) vor.

Je länger der hydrophobe Block desto geringer ist die CMC; je länger der hydrophile Block desto größer ist die CMC; die CMC wird aber insbesondere von der Länge des hydrophoben Blocks bestimmt.

### **Blockcopolymer-Mizellen als Nanoreaktoren**

Die Wirkung von **Blockcopolymeren als Stabilisatoren in Heterophasenpolymerisationen** ist abhängig von der speziellen Architektur bzw. dem Blocklängenverhältnis bzw. der Mizelldynamik.

Sehr stabile Mizellen können praktisch als Saatteilchen in Emulsionspolymerisationen wirken. Die Mizellenanzahl entspricht damit der Teilchenzahl im Endlatex. Die Aggregationszahl der Mizellen entspricht dann auch der Zahl der Stabilisatormoleküle pro Latexteilchen, wenn keine Aggregationsprozesse stattfinden. Am Anfang der Polymerisation quellen die Mizellen mit Monomer und wirken nach dem Eintritt von Radikalen als Nanoreaktoren. Beispielsweise, PAA-b-PMMA BCOPOs mit PMMA-Blocklängen ( $N_A = N_B$ ) bis hinunter zu 35 für symmetrische BCOPOs.

Blockcopolymeren mit höheren Löslichkeiten in Wasser wirken vergleichbar mit niedermolekularen Tensiden; Adsorptionsgleichgewichte.

Innerhalb der Terminologie von Mizellen wird die Quellung als Solubilisierung bezeichnet. BCOPO-Mizellen in wässrigen kontinuierlichen Phasen können hydrophobe Verbindungen solubilisieren und umgekehrt können hydrophile Kerne in organischen kontinuierlichen Phasen wässrige Lösungen aufnehmen.

Wässrige Dispersionen von Blockcopolymermizellen können in vollständiger Analogie zu Latexteilchen als Sorbens wirken (vgl. Quellung).

Spätestens seit Faradays Goldkolloiden wissen wir das organische Polymere zur Stabilisierung von wässrigen Lösungen anorganische Kolloide eingesetzt werden können. In diesem Sinn können auch Blockcopolymermizellen als Nanoreaktoren zur Erzeugung und Stabilisierung von anorganischen kolloidalen Teilchen eingesetzt werden.

Eine optimale Stabilisierung setzt allerdings spezifische Wechselwirkungen mittels funktioneller Gruppen über H-Brückenbindungen oder Komplexbildung voraus. Diese sind dann auch die entscheidenden Triebkräfte für die Sorption der Metallsalze durch die Mizellkerne.

Typische Beispiele für derartige Hybrid-Kolloide sind bspw. BCOPO-Mizellen gefüllt mit Edelmetallteilchen (Au, Pd, Pt, Rh) oder Halbleitermaterialien (Sulfiden).

## Blockcopolymere durch Heterophasenpolymerisation

Häufig wird die Entwicklung der Blockcopolymersynthese mit der Entdeckung der lebenden anionischen Polymerisation verbunden [Szwarc, Levy, Milkovich JACS 78 (1956) 2656]. Initiiert wurde mit Naphthalin-Natrium. Eine der wichtigsten Veröffentlichungen der Polymerchemie im 20. Jahrhundert - Umfang < 1 Seite!!!

Die zuerst synthetisierten Triblockcopolymere Butadien-Styrol-Butadien zeigten keine spektakulären Eigenschaften. Aber die einige Jahre später bei Shell entwickelten Styrol-Butadien-Styrol Triblockcopolymer zeigten spektakuläres Verhalten: es sind thermoplastische Elastomere (thermoreversible Elastomere; KRATON). Mit Schwefel vernetzter Gummi ist nicht thermoplastische verformbar.

Aber Blockcopolymere wurden schon viel früher beschrieben!!!

Die ersten Ideen über Blockcopolymere wurden aber bereits 1939 veröffentlicht und deren Herstellung durch radikalische Polymerisation beschrieben [Bolland & Melville Österr. Chem. Zeit. 42 (1939) 201. Als 'Vater' der Blockcopolymere muss Sir Harry Melville gelten.

Mit diesen Ergebnissen hat Melville praktisch - ohne es allerdings selbst zu formulieren - drei wichtige Bedingungen für die Synthese von Blockcopolymeren durch radikalische Polymerisation gefunden:

1. polymere Radikale (drastisch reduzierte Abbruchwahrscheinlichkeit, lange Lebensdauer)
2. ein heterophasiges Reaktionssystem (Abbruchwahrscheinlichkeit wird auch für polymere Radikale noch einmal im Vergleich zu Lösungspolymerisationen drastisch reduziert)
3. sequenzielle Monomerzugabe.

13 Jahre später veröffentlichten Dunn und Melville [A. S. Dunn, H. W. Melville Nature, April 26, (1952) 699] Ergebnisse von Versuchen durch wässrige batch ab-initio Heterophasenpolymerisation amphiphile Blockcopolymere herzustellen. Sie nutzten dabei die amphiphile Natur des Reaktionssystems aus, indem hydrophile und hydrophobe Monomere direkt kombiniert wurden.

Sie untersuchten die Emulsionspolymerisation von Styrol in wässrigen Lösungen von Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart von SDS als Emulgator. Die Überlegung war, dass eine in der wässrigen Phase wachsendes hydrophiles Polymerradikal in den Teilchen oder in den Tröpfchen, die hauptsächlich hydrophobes Monomer enthalten weiterwächst und so zu amphiphilen Blockcopolymeren führt. Da aber immer eine wechselseitige Löslichkeit besteht, ist sowohl Acrylsäure in Styrol als auch Styrol in der wässrigen Phase vorhanden und es entstehen amphiphile Gradientenpolymere.

Derartige Polymere entstehen in vielen technischen Emulsionspolymerisationen, bei denen Acrylsäure bzw. Methacrylsäure als Comonomer eingesetzt wird und tragen wesentlich zur kolloidchemischen Stabilität der Polymerdispersionen bei.

Sir Harry Melville's Ergebnisse waren für uns der Ausgangspunkt eine eigene **Synthesestrategie für amphiphile Blockcopolymere durch radikalische Heterophasenpolymerisation** zu entwickeln.

Unsere 'Standardbedingungen' sind wie folgt wobei die Polymerisation bei Temperaturen oberhalb von 40 °C durchgeführt wird:

- Radikalerzeugung durch das **Redoxsystem PEG / Ce<sup>4+</sup>**
- Erzeugung der heterophasigen Polymerisationsbedingungen durch die Erzeugung von **PNIPAM - Blöcken** bei Reaktionstemperaturen oberhalb der LCST

Die Reaktion startet als Lösungspolymerisation in Wasser, da PEG und NIPAM wasserlöslich sind. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 40 °C fallen Oligomere mit einer NIPAM-Kettenlänge oberhalb 5 aus. PNIPAM hat eine LCST - untere kritische Lösetemperatur von ca. 32-35 °C. Dadurch werden die Heterophasenbedingungen im Polymerisationsverlauf erzeugt.

Durch die Erzeugung von polymeren PEG-Radikalen wird die Abbruchwahrscheinlichkeit drastisch reduziert. Es existieren (abgesehen von der Kettenübertragung) nur polymere Radikale während der gesamten Polymerisation.

Auch unter den Heterophasenbedingungen können in einem Teilchen mehr als nur ein Radikal koexistieren und der Abbruch zwischen diesen Makroradikalen ist praktisch vernachlässigbar.

Das Redoxsystem PEG / Ce<sup>4+</sup> besitzt eine Besonderheit: die Erzeugung wachsender Radikale ist für radikalische Polymerisationen auf einen relativ kurzen Zeitraum beschränkt.

Dies ist in der Tat für radikalische Polymerisationen ein ungewöhnlicher Effekt, der zu ähnlichen Ergebnissen, wie die allerdings mit wesentlich mehr Aufwand zu betreibenden, kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken führt. Es gibt allerdings einen **wichtigen Unterschied**: kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken basieren auf wiederholbaren Aktivierungs- Deaktivierungszyklen der Radikale, wohingegen es sich bei der hier vorgestellten Polymerisationsstrategie um dauerhaft lebende / wachsende Radikale handelt (höhere  $r_{pol}$  und höhere Molmassen im Vergleich zu CRP).

Überlebende Radikale in kompartmentalisierten Reaktionsorten bieten auch die Möglichkeit Multiblockcopolymere auf radikalischem Weg in extrem einfacher Weise herzustellen.

Beispiele für Triblockcopolymere verdeutlichen die (einmaligen) Möglichkeiten dieser Synthesestrategie, da sowohl hydrophobe als auch hydrophile Monomere als Blöcke eingebaut werden können.

Je nach Zusammensetzung der Blöcke erhält man bei Raumtemperatur entweder eine Polymerdispersion (Styrol, MMA) oder eine Lösung (AMPS); bei 60 °C ist auch

das PEG-PNIPAM–PAMPS Triblockcopolymer eine Dispersion durch die starke Hydrophobie des PNIPAM Blocks.

Die Partikel werden von außen nach innen aufgebaut, da mit einem hydrophilen Polymer begonnen wird und die Polymeren während des Aufbaus des zweiten Blocks segregieren.

Es ist eine einfache Methode zur Herstellung von Blockcopolymeren, die aber alle Probleme / Nachteile des radikalischen Mechanismus aufweist bzw. aufweisen kann hinsichtlich chemischer Einheitlichkeit und Polydispersität der Molmassenverteilung. Die Anzahl an Methylolgruppen im hydrophilen Polymer (P1) und der Abbruchmechanismus des Monomers, d.h., wenn denn Abbruch überhaupt stattfindet, bestimmt er die Morphologie der Blockcopolymeren entscheidend mit:

### Einige Beispiele von speziellen Blockcopolymer-Latexteilchen

#### PEG-PNIPAM-PMMA Triblockcopolymer-Teilchen (rein sterisch stabilisierte Teilchen)

Die Lichtstreuendaten ( $R_g$  aus der statischen Lichtstreuung und  $R_h$  aus der dynamischen Lichtstreuung) bestätigen die Existenz einer temperaturempfindlichen äußeren Hülle um die Teilchen. Der relativ kurze PEG-Block (Methoxy-PEG 5000 g/mol) ist für die Synthese und Stabilisierung wichtig und wird praktisch entsprechend den Gegebenheiten mit dem NIPAM-Block mitgeschleppt.

#### Elektrosterisch stabilisierte Mizellen PSS-PNIPAM BCOPOs

Diese BCOPOs sind bei Temperaturen unterhalb 32-35 °C wasserlöslich; sie wurden mit hydroxymethyl-terminierten Polystyrolsulfonat als wasserlöslichem Polymer (P1) hergestellt.

Bei Temperaturerhöhung aggregieren die BCOPO's und bilden thermoreversible Mizellen.

Zum Vergleich ist das Verhalten eines ein PNIPAM-Homopolymers (NIPAM03) ebenfalls gezeigt. Zwei Effekte bestimmen das Verhalten des PSS-PNIPAM BCOPO bei Temperaturerhöhung in wässriger Lösung:

- Zwischen 30-40 °C beginnen die PNIPAM-Blöcke immer weniger mit den Wassermolekülen und immer stärker mit sich selbst zu wechselwirken (LCST-Verhalten). In der Folge aggregieren die PNIPAM-Blöcke und bilden durch die PSS-Blöcke elektrosterisch stabilisierte Teilchen (Mizellen) mit einer definierten Größe. Hier ist der Begriff Mizelle angebracht, da dieser Vorgang thermoreversibel ist.
- Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt der Durchmesser für PNIPAM-Homopolymermizellen praktisch konstant aber er verringert sich für die PSS-PNIPAM-Blockcopolymermizellen. Dies ist auf eine Erhöhung der Abstoßung

zwischen den geladenen PSS-Blöcken zurückzuführen, da die Debye-Länge ( $\lambda_D$ )

mit der Temperatur (T) ansteigt:  $\lambda_D \propto \left(\frac{T}{C_{IS}}\right)^{1/2}$  ( $C_{IS}$  ist die Ionenstärke).

Die Größe der PSS-PNIPAM-Blockcopolymermizellen wird durch anziehende und abstoßende Kräfte auf molekularer Ebene bestimmt.

Diese Art von BCOPOs kann aber auch auf anderem Weg zur Aggregation veranlasst werden: die Variation der Ionenstärke führt zu einer Abnahme der Debye-Länge und zu einer stärkeren Wechselwirkung der geladenen Moleküle. (auch ein Aussalzen der ungeladenen PNIPAM-Blöcke könnte möglich sein).

### PSS-PNIPAAM-PS Blockcopolymer

#### Teilchengrößenbestimmung PSS-PNIPAAM-PS Blockcopolymerpartikel

Für derartige Partikel ist die Anwendung einer Methodenkombination sinnvoll um Informationen über den 'hard core' Durchmesser und die hydrodynamische Größe zu erhalten.

TEM Bilder zeigen anhand der erhöhten Schwärzung am Rand das Vorhandensein der kollabierten PSS-Ketten (hohe Elektronendichte).

Die elektrosterische Stabilisierung durch die PSS-Blöcke bewirkt eine extrem hohe Salzstabilität dieser Partikel:

Die Synthesestrategie von Blockcopolymeren mittels polymeren Radikalen und heterophasigen Reaktionsbedingungen ist eine einfache Methode unterschiedlichste Blockcopolymerer mit allen Vorteilen (und Nachteilen) der radikalischen Polymerisation herzustellen.

Es sind nicht nur ganz spezielle Blockcopolymerer sondern auch ganz spezielle bzw. spezifische Polymerpartikel mit dieser Methode darstellbar.