

**Mikroreaktionstechnische Herstellung poröser  
Polymerpartikel für den Einsatz als Trägermaterial  
in der heterogenen Katalyse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

des Fachbereichs Chemie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Olga Lebedew

Hamburg

2022

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis August 2017 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hans-Ulrich MORITZ angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Ulrich MORITZ

2. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. LUINSTR

Datum der Disputation: 24.02.2023

---

*„Wer sein Ziel kennt, findet den Weg“*

*Laotse (6. Jahrhundert v. Chr.), chinesischer Philosoph*

*Für meine Familie*

---

## **Danksagungen**

Ich bedanke mich bei allen Personen für jegliche Form an Unterstützung, die mir während meiner Promotionszeit zuteil kam.

Ich danke Herrn PROF. DR. HANS-ULRICH MORITZ für die Möglichkeit eine Dissertation anzufertigen, für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit und die fachlichen Hilfeleistungen.

Herrn PROF. DR. GERRIT A. LUINSTRAN danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn DR. WERNER PAUER danke ich für die konstruktiven Gespräche und die hilfreiche Unterstützung während der Promotionszeit.

MICHAEL GRÖGER danke ich für die mühevollen Arbeit des Korrekturlesens und die stete Hilfsbereitschaft.

Den Mitgliedern des AK MORITZ danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen. Besonders danke ich allen Kollegen der Laboratorien C 121, C 125 und C 126 für die harmonische Arbeitsatmosphäre, die anregenden Gespräche sowie die schöne Zeit innerhalb und außerhalb der Uni.

JULIANE SCHYMURA danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Experimente.

ELAINE RAHMSTORF danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit, die verständnisvolle Unterstützung und das stets offene Ohr.

Frau RENATE WALTER danke ich für die Unterstützung und die vielen nützlichen Hilfestellungen bei den Messungen am Rasterelektronenmikroskop.

Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern der TMC-Forschungswerkstatt für die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Ideen bei kniffligen Fragen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für die Aufmunterungen, die Motivation, die Geduld und die liebevolle, unaufhörliche Unterstützung in aller Hinsicht.

---

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Summary</b> .....	<b>6</b>
<b>3 Einleitung</b> .....	<b>10</b>
<b>4 Problemstellung</b> .....	<b>15</b>
<b>5 Stand des Wissens</b> .....	<b>17</b>
5.1 Tropfengeneration mittels Mikrofluidik.....	17
5.1.2 <i>co-flow</i> -Geometrie.....	19
5.1.3 <i>cross-flow</i> -Geometrie .....	20
5.1.4 <i>flow-focusing</i> -Geometrie .....	21
5.2 Mechanismus der Porenbildung .....	22
5.3 Mechanismus der Umsetzung der Epoxidgruppe mit Natriumazid .....	25
5.4 Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition .....	26
5.5 Mechanismus der radikalischen Polymerisationsreaktion .....	27
<b>6 Stand der Technik</b> .....	<b>29</b>
<b>7 Experimenteller Teil</b> .....	<b>31</b>
7.1 Vorversuche zur Bestimmung der Tropfengrößen und -abstände.....	31
7.2 Tropfenbildung und Polymerisationsreaktion .....	33
7.3 Bestimmung des Einflusses der Förderrate der dispersen Phase .....	34
7.4 Bestimmung des Einflusses der Viskosität der kontinuierlichen Phase.....	34
7.5 Bestimmung des Einflusses der Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase.....	34
7.6 Bestimmung des Einflusses der Vernetzerkonzentration .....	35

---

7.7 Bestimmung des Einflusses der Porogene .....	35
7.8 Funktionalisierung von GMA-co-EGDMA mit Natriumazid .....	36
7.9 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit Propargylamin .....	36
7.10 Untersuchung der Partikelmorphologie .....	37
7.10.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode .....	37
7.10.2 Quecksilberporosimetrie .....	37
7.10.3 Rasterelektronenmikroskopie .....	37
7.11 Viskositätsmessungen .....	37
7.12 Bestimmung der Ober- und Grenzflächenspannung .....	38
7.13 Weitere analytische Methoden .....	38
7.14 Herstellung der Katalysatorproben .....	39
<b>8 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>41</b>
8.1 Effekte der Prozessparameter auf die Tropfen- und Partikelgröße .....	41
8.2 Einfluss der Förderraten auf die Tropfenbildung .....	41
8.3 Konzeption eines geeigneten mikrofluidischen Bauteils .....	47
8.4 Rolle der dimensionslosen Kennzahlen .....	49
8.4.1 Übergang vom <i>dripping</i> zum <i>jetting</i> .....	51
8.4.2 Einfluss der Viskosität der kontinuierlichen Phase .....	59
8.4.3 Einfluss der Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase .....	62
8.5 Einfluss des Kanüldurchmessers .....	66
8.6 Untersuchung der Partikelmorphologie .....	68
8.6.1 Einfluss der Porogene auf die spezifische Oberfläche .....	70

---

8.6.2 Einfluss des Vernetzeranteils auf die spezifische Oberfläche.....	76
8.6.3 Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Porengröße .....	82
8.7 Herstellung von funktionalisierten Partikeln mittels Click-Reaktion .....	84
8.7.1 Funktionalisierung der Partikel mit Azid .....	84
8.7.2 Funktionalisierung der Partikel mit Propargylamin .....	85
8.8 Untersuchung der katalytischen Aktivität .....	86
8.8.1 Katalysatorproben nach der Reduktion im H <sub>2</sub> -Strom .....	88
8.8.2 Katalysatorproben nach der Reduktion mit Natriumborhydrid.....	90
<b>9 Ausblick.....</b>	<b>93</b>
<b>10 Literatur .....</b>	<b>94</b>
<b>11 Verwendete Chemikalien.....</b>	<b>104</b>
<b>12 Anhang .....</b>	<b>108</b>
12.1 Messdaten.....	108
12.1.1 Dichtebestimmungen.....	108
12.1.2 Viskositätsmessungen .....	108
12.1.3 Ober- und Grenzflächenspannung.....	109
12.2 Kennzahlen.....	110
12.3 Beispiel zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen .....	110
12.4 Berechnungen zur Kontinuitätsgleichung .....	111
12.5 Verwendete Geräte .....	112
12.6 Verwendete Software .....	114

---

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ATR	<i>attenuated total reflection</i>
BET	Brunauer Emmett Teller
BPO	Dibenzoylperoxid
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
<i>Ca</i>	Kapillarzahl
<i>Ca<sub>k</sub></i>	Kapillarzahl der äußeren kontinuierlichen Phase
CuAAC	Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CuBr	Kupfer(I)-bromid
CV	<i>coefficient of variation</i>
DBP	Dibutylphthalat
DEP	Diethylphthalat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
EtOH	Ethanol
G	<i>Gauge</i>
GMA	Glycidylmethacrylat
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>K</i>	Kapillarkonstante
<i>l</i>	charakteristische Länge
LIKAT	Leibnitz-Institut für Katalyse

---

$m$	Masse
$\emptyset$	Durchmesser
$\emptyset_i$	Innendurchmesser
$\emptyset_{out}$	Außendurchmesser
PDMS	Polydimethylsiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVOH	Polyvinylalkohol
$Q_d$	Förderrate der dispersen Phase
$Q_k$	Förderrate der kontinuierlichen Phase
$Re$	REYNOLDS-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumdodecylsulfat
UV	Ultraviolett
$u$	Strömungsgeschwindigkeit
$u_d$	Strömungsgeschwindigkeit der dispersen Phase
$u_k$	Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase
$V$	Volumen
$w$	Massenanteil der Mischungskomponente
$We$	WEBER-Zahl
$We_d$	WEBER-Zahl der inneren dispersen Phase
$\delta_L$	HILDEBRAND- Löslichkeitsparameter
$\eta$	dynamische Viskosität

---

$\rho$	Dichte
$\sigma_k$	Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase
$\sigma_{kd}$	Grenzflächenspannung zwischen der kontinuierlichen und der dispersen Phase
$\nu$	kinematische Viskosität

### 1 Zusammenfassung

Polymerpartikel mit einer porösen Struktur und einer definierten Partikelgröße begegnen uns in einer Vielzahl von Anwendungen. So werden poröse, sphärische Polymerpartikel als Trägermaterial für die heterogene Katalyse, als stationäre Phase in der Gelpermeationschromatographie oder als Material für biomedizinische Anwendungen benötigt und sind Gegenstand vieler Forschungsaktivitäten. Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften, der einfachen Verarbeitbarkeit sowie der modifizierbaren Oberflächen stehen poröse Polymermaterialien in Konkurrenz zu Aktivkohle und Zeolithen, den aktuell am häufigsten in den kommerziellen Anwendungen eingesetzten porösen Stoffen.<sup>[1]</sup> Schätzungsweise benötigen etwa 90 % der chemischen Produktionsprozesse einen Katalysator. Dabei werden die meisten Reaktionen heterogen katalysiert, sie laufen also an der Oberfläche eines Feststoffs - des Katalysatorträgers - ab.<sup>[2]</sup> Neben der Aktivkohle und den Zeolithen werden auch polymere Stoffe vermehrt in den katalytischen Prozessen eingesetzt. Für dieses Anwendungsgebiet stellt die Monodispersität der Polymerpartikel in Bezug auf die Größe einen der wichtigsten Prozessparameter dar. Mit den konventionellen Herstellungsverfahren wie Emulsions- und Dispersionspolymerisation können einheitliche Polymerpartikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern erhalten werden. Die Suspensionspolymerisation liefert größere Partikel im Bereich von 50 bis 1000  $\mu\text{m}$ , die jedoch eine breite Partikelgrößenverteilung aufweisen. Der Einsatz von mikrofluidischen Bauteilen erlaubt die Herstellung nahezu monodisperser Partikel mit Variationskoeffizienten <sup>1</sup> unter 3 % und mittleren Durchmessern bis in den Millimeterbereich. Aus den vorangegangenen Forschungsarbeiten ist ein erfolgreicher Einsatz von polymeren Trägerpartikeln im Größenbereich von wenigen Mikrometern in der heterogenen Katalyse bekannt.<sup>[3]</sup> Zur Minimierung des Druckverlustes und des Arbeitsdrucks im Reaktor können für die heterogene Katalyse größere Polymerpartikel im Bereich zwischen 100 und 300  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden. Zur Synthese solcher Partikel eignet sich der mikrofluidische Ansatz in besonderem Maße.

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war die mikroreaktionstechnische Herstellung einheitlicher, poröser Polymerpartikel im Größenbereich von 100 bis 300  $\mu\text{m}$ . Als funktionelle Monomere wurden für die Polymerisationsreaktion Glycidylmethacrylat (GMA) und

---

<sup>1</sup> Der Variationskoeffizient ist der Quotient aus der Standardabweichung der Partikeldurchmesser und dem zahlenmittleren Durchmesser.

Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) als Vernetzer gewählt. Die Epoxidgruppen des GMA erlaubten die Umsetzung der Polymere mit Natriumazid und folglich das Einführen von katalytisch aktiven Zentren mittels der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition. Als kontinuierliche Phase diente die wässrige Polyvinylalkohol-Lösung (PVOH), die als Emulgator bzw. Schutzkolloid zur Stabilisierung der Emulsion bei der nach dem radikalischen Mechanismus verlaufenden Polymerisationsreaktion eingesetzt wurde. Es wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, die dazu dienten, geeignete Förderraten für die disperse und die kontinuierliche Phase zu ermitteln. Dazu wurden zwei mikrofluidische Anordnungen aufgebaut und getestet: die *cross-flow*- und die *co-flow*-Geometrie. Die Testläufe ergaben, dass in der *co-flow*-Anordnung bei der Förderrate von 60 mL/h für die kontinuierliche und 2,5 und 5 mL/h für die disperse Phase einheitliche Tropfen mit moderaten Tropfenabständen, die Tropfenkoaleszenzen bei hinreichend großer Produktionsrate vermeiden, erhalten werden konnten. Basierend auf den Vorversuchen wurde für die Synthese der Polymerpartikel eine mikrofluidische Anordnung mit der *co-flow*-Geometrie aufgebaut.

Im Laufe dieser Forschungsarbeit wurden erfolgreich einheitliche, poröse Polymerpartikel in der gewünschten Größenordnung mit Hilfe eines einfachen mikrofluidischen Bauteils dargestellt. Der Einfluss der Prozessparameter wie die Strömungsgeschwindigkeiten, die Viskositäten und die Grenzflächenspannung der Fluide auf die Tropfen- und Partikelbildung wurden untersucht und mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen wie der REYNOLDS-Zahl, der Kapillarzahl und der WEBER-Zahl beschrieben.

Im Experiment wurde eine Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers von 280  $\mu\text{m}$  auf 223  $\mu\text{m}$  beim Anstieg der Förderrate der kontinuierlichen Phase von 50 mL/h auf 80 mL/h und gleichbleibender Förderrate der dispersen Phase von 2,5 mL/h festgestellt. Dabei änderte sich der Tropfenzerfallsmechanismus bei höheren Förderraten der kontinuierlichen Phase von 70 und 80 mL/h vom Abtropfen (*dripping*) zum Strahlzerfall (*jetting*). Diese Zusammenhänge wurden mit Hilfe von Kapillarzahl und WEBER-Zahl beschrieben und erläutert. Der *jetting*-Modus führte zu einer breiten Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Partikel mit Variationskoeffizienten von jeweils 10 und 12 %. Die im *dripping*-Modus synthetisierten Partikel zeigten nahezu eine Monodispersität in Bezug auf die Größe mit Variationskoeffizienten um 4 %. In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass bei konstanter Förderrate der kontinuierlichen Phase von 60 mL/h und steigender Förderrate der

dispersen Monomerphase von 0,5 auf 3,5 mL/h die Partikeldurchmesser von 242 auf 347  $\mu\text{m}$  anstiegen. Die dazugehörigen Variationskoeffizienten lagen zwischen 3,1 und 4,7 %. Neben den Förderraten wurde auch der Einfluss der Viskosität der kontinuierlichen Phase untersucht. So wurden bei der Erhöhung der Viskosität der PVOH-Trägerphase durch das Erhöhen des Massenanteils des Polyvinylalkohols von 5 auf 7 % kleinere Polymerpartikel erzeugt. So betrug der Partikeldurchmesser bei geringster Förderrate der dispersen Phase von 1,5 mL/h 219  $\mu\text{m}$  für die Versuchsreihe mit einem PVOH-Massenanteil von 5 % und 280  $\mu\text{m}$  für die Versuchsreihe mit einem PVOH-Massenanteil von 7 %. Für die größte Förderrate der dispersen Phase von 3,5 mL/h konnten Partikeldurchmesser von 270  $\mu\text{m}$  (PVOH-Massenanteil von 5 %) und 347  $\mu\text{m}$  (PVOH-Massenanteil von 7 %) erreicht werden. Die Zugabe des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) zur Emulgatorlösung setzte die Grenzflächenspannung zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase herab und führte definitionsgemäß zu einer größeren Kapillarzahl und folglich zu kleineren Partikeln. Für die erhaltenen Partikel hat sich jedoch eine breite Verteilung in Bezug auf die Größe mit Variationskoeffizienten zwischen 12,9 und 16,3 % ergeben. Dies ist dadurch begründet, dass mit der Verringerung der Oberflächenenergie der Einfluss der Trägheitskräfte, die zum *jetting*-Modus geführt haben, wuchs.

Durch die Art und die Konzentration des Lösungsmittels (Porogens) und des Vernetzers kann die Porosität der Partikel beeinflusst werden. Basierend auf dem Ansatz der Hildebrand-Löslichkeitsparameter wurden in dieser Arbeit Dibutylphthalat (DBP), Diethylphthalat (DEP) und Cyclohexanol als Lösungsmittel (Porogene) zum Einstellen der Porosität eingesetzt. Bei der Verwendung von Cyclohexanol als Porogen konnten keine porösen Partikel erhalten werden, da es vermutlich aufgrund der Effekte der Grenzflächenspannung zwischen der dispersen Monomerphase, dem Polymer und der wässrigen, kontinuierlichen Phase zur Hautbildung auf der Partikeloberfläche kam. Die Synthesen mit DBP und DEP lieferten hingegen einheitliche poröse Partikel mit spezifischen Oberflächen von 147 und 88  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch die Variation der Konzentration des Vernetzers EGDMA zwischen einem Massenanteil von 30 und 100 % (bezogen auf die Monomermischung) konnte die poröse Oberfläche ebenfalls verändert werden. So wurden poröse Partikel mit spezifischen Oberflächen von 65  $\text{m}^2/\text{g}$  bei der Synthese mit einem Massenanteil von 30 % EGDMA und 480  $\text{m}^2/\text{g}$  bei der Synthese mit einem Massenanteil 100 % EGDMA erhalten. Mittels Quecksilberporosimetrie wurden die Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Vernetzeranteil für die Proben

mit den EGDMA-Massenanteilen von 30, 70 und 100 % untersucht. Die Ergebnisse zeigten für alle Proben eine breite Verteilung der Porendurchmesser mit Porengrößen im Bereich der Meso- und Makroporen.

Eine weitere anwendungsbezogene Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, die nicht den Hauptschwerpunkt der durchgeführten Forschungsarbeiten darstellt, war die Untersuchung der katalytischen Aktivität der synthetisierten Partikel. Dazu wurden die Polymerpartikel mit Natriumazid umgesetzt und im nächsten Schritt mittels der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition mit Propargylamin funktionalisiert. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgte am Beispiel der Hydrierung von 1-Iod-4-Nitrobenzol zu 4-Iodanilin und wurde in Fortsetzung des vom BMBF geförderten Verbundprojekts „POLYKAT“ in enger Zusammenarbeit mit dem Leibnitz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock durchgeführt. Dazu wurden die Polymerpartikel mit dem Platinprecursor imprägniert und dieser anschließend reduziert. Die Reduktion erfolgte im H<sub>2</sub>-Strom und mittels Natriumborhydrid (NaBH<sub>4</sub>). Die Ergebnisse der Katalyse für die Probe nach der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> zeigten bereits nach einer Stunde Reaktionszeit einen Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von 90 % und eine Ausbeute von 4-Iodanilin von 49 %. Dabei lag die Selektivität für das gewünschte Produkt bei 55 %. Für die im H<sub>2</sub>-Strom reduzierte Katalysatorprobe wurde der Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von 93 % nach zwei Stunden Reaktionszeit erreicht, die Ausbeute des gewünschten Produkts 4-Iodanilin lag dabei bei 48 %. Bei dem Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von 80 % war die Selektivität für das gewünschte Produkt 4-Iodanilin am höchsten und betrug 56 %. Es konnten somit für beide Katalysatorträger ähnliche Selektivitäten erreicht werden.

In dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass mit technisch einfachen Mitteln ein funktionsfähiges mikrofluidisches System aufgebaut und erfolgreich betrieben werden konnte, mit dem sphärische, poröse, näherungsweise monodisperse Partikel hergestellt wurden, deren Größe, Größenverteilung sowie Partikelmorphologie gezielt beeinflusst und spezifisch eingestellt werden konnten. Die mithilfe von Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition funktionalisierten Partikel konnten erfolgreich bei der katalytischen Hydrierung von 1-Iod-4-Nitrobenzol eingesetzt werden. Die maßgeschneiderten Eigenschaften der polymeren Trägermaterialien ermöglichen somit eine präzise, anwendungsspezifische Optimierung der katalytischen Reaktionen. Bei der Verwendung von polymeren Materialien entstehen – im Vergleich zu den herkömmlichen, anorganischen Katalysatorträgern – diverse Möglichkeiten

zur Modifikation und anwendungsgerechter Verbesserung der Trägereigenschaften, sodass sie vielseitiger für den Einsatz in den katalytischen Prozessen optimiert werden können.

### **2 Summary**

Polymer particles with a porous structure and a defined particle size are encountered in a variety of applications. For example, porous, spherical polymer particles are needed as support material for heterogeneous catalysis, as stationary phase in gel permeation chromatography or as material for biomedical applications and are the subject of many research activities. Due to their good mechanical properties, easy processability and modified surfaces, porous polymeric materials compete with activated carbon and zeolites, currently the most widely used porous materials in commercial applications. It is estimated that about 90 % of chemical production processes require a catalyst. Most of these reactions are catalyzed heterogeneously, i.e. they take place on the surface of a solid material, the catalyst support. For this field of application, the monodispersity of the polymer particles in terms of size represents one of the most important process parameters. Conventional manufacturing processes such as emulsion and dispersion polymerization can yield uniform polymer particles with diameters ranging from a few nanometers to a few micrometers. Suspension polymerization yields larger particles in the range of 50 to 1000  $\mu\text{m}$ , but with a wide particle size distribution. The use of microfluidic devices allows the production of monodisperse particles with the coefficients of variation below 3% and the average diameters up to the millimeter range. From the previous research work, a successful use of polymeric carrier particles in the size range of a few micrometers in heterogeneous catalysis is known. To minimize pressure drop and working pressure in the reactor, larger polymer particles in the range of 100 to 300  $\mu\text{m}$  can be used for heterogeneous catalysis. The microfluidic approach can be chosen for the synthesis of such particles.

One of the aims of the present work is the micro reaction preparation of uniform, porous polymer particles in the size range from 100 to 300  $\mu\text{m}$ . Glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were chosen as monomers for the polymerization reaction. The epoxide groups of GMA allow the reaction of the polymers with sodium azide and subsequently the introduction of catalytic active sites by copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. The aqueous polyvinyl alcohol (PVOH) solution served as the continuous phase, which was also used as an emulsifier in the polymerization reaction proceeding according to the radical mechanism. Preliminary tests were conducted to determine suitable feed rates for the disperse and continuous phases. The test runs showed that uniform droplets with moderate droplet spacing could be obtained at the flow rate of 60 ml/h for the continuous phase and 2.5

and 5 ml/h for the disperse phase. Based on the preliminary tests, a microfluidic setup with the co-flow geometry was set up for the synthesis of the polymer particles.

In the course of this research, uniform porous polymer particles of the desired size were successfully prepared using a simple microfluidic device. The influence of process parameters such as flow velocities, the viscosity and the surface tension of the fluids on the droplet and particle formation were studied and described using dimensionless numbers such as the REYNOLDS number, the capillary number and the WEBER number. In the experiment, a decrease in the mean particle diameter from 280  $\mu\text{m}$  to 223  $\mu\text{m}$  was observed with the increase in the delivery rate of the continuous phase from 50 ml/h to 80 ml/h and a constant delivery rate of the disperse phase of 2.5 ml/h. Thereby, the droplet decomposition mechanism changed from dripping to jetting at higher continuous phase delivery rates of 70 and 80 ml/h. These relationships were described and explained using capillary number and WEBER number. The jetting mode resulted in a broad particle size distribution of the obtained particles with the coefficients of variation of 10 and 12 %, respectively, while the particles synthesized in the dripping mode showed monodispersity in terms of size with the coefficients of variation of 4%. In another series of experiments, it was shown that when the delivery rate of the continuous phase was kept constant at 60 ml/h and the delivery rate of the dispersed monomer phase increased from 0.5 to 3.5 ml/h, the particle diameters increased from 242 to 347  $\mu\text{m}$ . The associated coefficients of variation ranged from 3.1 to 4.7 %. In addition to the flow rates, the influence of the viscosity of the continuous phase was also investigated. Thus, when the viscosity of the PVOH phase was increased from 5 to 7 wt %, smaller polymer particles were produced. Thus, at the lowest dispersed phase delivery rate of 1.5 ml/h, the particle diameter was 219  $\mu\text{m}$  for experimental series with 5 wt % PVOH and 280  $\mu\text{m}$  for experimental series with 7 wt % PVOH. For the largest disperse phase flow rate of 3.5 ml/h, the particle diameters of 270 and 347  $\mu\text{m}$  were achieved, respectively. The addition of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) to the emulsifier solution lowered the surface tension and, by definition, resulted in a larger capillary number and consequently smaller particles. However, a wide distribution in terms of size was obtained for the particles obtained, with the coefficients of variation ranging from 12.9 to 16.3 %. With the reduction of the surface energy, the influence of the inertial forces grew, leading to the jetting mode and finally to a wide size distribution.

## 2 Summary

---

The type and concentration of the solvent and the crosslinker can influence the porosity of the particles. In this work, dibutyl phthalate (DBP), diethyl phthalate (DEP) and cyclohexanol were used as solvents (porogens) to adjust the porosity. When cyclohexanol was used as a porogen, porous particles could not be obtained because skin formation occurred on the particle surface probably due to the effects of interfacial tension between the dispersed monomer phase, the polymer and the aqueous continuous phase. In contrast, the synthesis with DBP and DEP provided uniform porous particles with the specific surface areas of 147 and 88 m<sup>2</sup>/g, respectively. By varying the concentration of the crosslinker EGDMA between 30 and 100 wt % (based on the monomer mixture), the porous surface area could be changed. Thus, porous particles with the specific surface areas of 65 m<sup>2</sup>/g were obtained when synthesized with 30 wt % EGDMA and 480 m<sup>2</sup>/g when synthesized with 100 wt %. Mercury porosimetry was used to investigate the pore size distributions as a function of the crosslinker content for the samples with the EGDMA mass fractions of 30, 70 and 100 %. The results showed a wide distribution of pore diameters with pore sizes in the range of meso- and macropores for all samples.

Another objective of this work was to investigate the catalytic activity of the synthesized particles. For this purpose, the polymer particles were reacted with sodium azide and, in the next step, functionalized with propargylamine by copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. The determination of the catalytic activity was carried out using the hydrogenation of 1-iodo-4-nitrobenzene to 4-iodoaniline as an example and was performed by the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT). For this purpose, the polymer particles were impregnated with the platinum precursor, which was subsequently reduced. The reduction was carried out in a H<sub>2</sub> stream and using sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>). The results of catalysis for the sample after reduction with NaBH<sub>4</sub> showed a conversion of 1-iodo-4-nitrobenzene of 90 % and a yield of 4-iodoaniline of 49 % after only one hour of reaction time. Thereby, the selectivity for the desired product was 55 %. For the catalyst sample reduced in H<sub>2</sub> current, the conversion of 1-iodo-4-nitrobenzene of 93 % was achieved after two hours of reaction time, and the yield of the desired product 4-iodoaniline was 48 %. At the conversion of 1-iodo-4-nitrobenzene of 80 %, the selectivity for the desired product 4-iodoaniline was the highest and was 56 %. Thus, similar selectivities could be achieved for both catalyst samples.

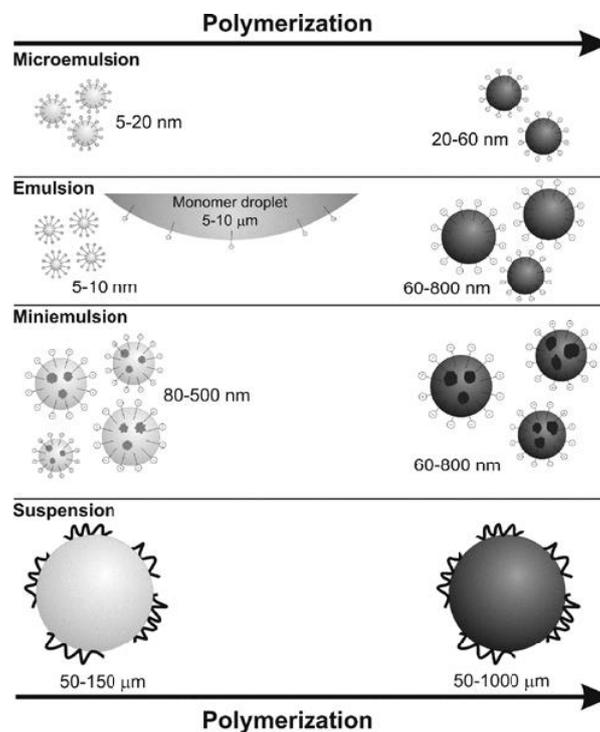
In this work, it was thus demonstrated that a functional microfluidic system could be set up and successfully operated with technically simple means, with which spherical, porous, approximately monodisperse particles could be produced whose size, size distribution and particle morphology could be specifically influenced and adjusted. The particles functionalized with the aid of copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition were successfully used in the catalytic hydrogenation of 1-iodo-4-nitrobenzene. The tailor-made properties of the polymeric support materials thus enable precise, application-specific optimization of the catalytic reactions. Compared to conventional inorganic catalyst supports, the use of polymeric materials offers various possibilities for modifying the support properties and improving them in line with the application, so that they can be optimized for use in catalytic processes in a more versatile manner.

### 3 Einleitung

Mikroreaktoren finden in der chemischen Industrie bei der Miniaturisierung verfahrenstechnischer Prozesse seit Langem Verwendung. Mikrostrukturierte Bauteile zeichnen sich durch ihre charakteristischen Abmessungen aus, die im Submillimeterbereich, etwa zwischen 100 Nanometer und 1 Millimeter, liegen. Zur Auslegung und Anfertigung von solchen Mikrobauteilen sind Kenntnisse der Mikrofluidik - wie zum Beispiel das spezifische Strömungsverhalten der Fluide sowie der Kinetik der chemischen Reaktion - notwendig. <sup>[4]</sup> Im Vergleich zu den herkömmlichen Reaktoren besitzen die mikrostrukturierten Bauteile ein bedeutend größeres Verhältnis von Kanaloberfläche zu Reaktorvolumen. Neben den hohen spezifischen Austauschflächen spielt ein besserer Wärme- und Stofftransport eine wesentliche Rolle. Dies erlaubt den Einsatz von Mikroreaktoren vorrangig für schnell ablaufende, exotherme oder endotherme Reaktionen, wobei der geringe Reaktorinhalt gleichzeitig eine Erhöhung der Sicherheit bietet. <sup>[5][6]</sup>

Die Verwendung mikrofluidischer Bauteile zur Synthese von polymeren Stoffen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Polymerpartikel begleiten uns in einer Vielzahl von Anwendungen in den Bereichen Industrie, Medizin, Biologie und Forschung. Es gibt zudem viele Spezialgebiete, in denen Polymerpartikel mit einer porösen Struktur und einer definierten Partikelgröße zum Einsatz kommen. Dazu gehören die Anwendungen als Träger für katalytische Prozesse, als stationäre Phase in der Größenausschluss-Chromatographie, als Ionenaustauscherharz oder als Material für biomedizinische Anwendungen. Hierfür werden Polymerpartikel im Größenbereich von circa 50 Mikrometer bis 1,3 Millimeter benötigt, wobei es von Vorteil ist, die Zusammensetzung und die Größe sowie auch die Form und die Größenverteilung der Partikel bereits im Herstellungsprozess anwendungsspezifisch zu beeinflussen. Dabei ist eine sehr enge Verteilung der Partikel in Bezug auf die Partikelgröße eine der wichtigsten Einflussgrößen, die für viele Anwendungen wünschenswert ist. <sup>[7][8]</sup> Der Einsatz der mikrofluidischen Bauteile erlaubt nicht nur die Herstellung von polymeren Partikeln mit einer verbesserten Kontrolle über Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung, sondern auch über Partikelform, Morphologie und chemische Zusammensetzung. Die herkömmlichen Herstellungsverfahren wie Mikroemulsions-, Miniemulsions-, Emulsions- und Dispersionspolymerisationen liefern vergleichsweise eng verteilte Polymerpartikel im Bereich von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern (siehe Abb. 1). Größere Partikel mit den

Durchmessern bis 1000 Mikrometern lassen sich über die Suspensionspolymerisation darstellen. Diese Partikel weisen jedoch zumeist eine breite Größenverteilung auf. Durch den Einsatz der Mikrobauteile wird die Herstellung einheitlicher Emulsionen im Bereich von wenigen bis einigen Hundert Mikrometern ermöglicht.



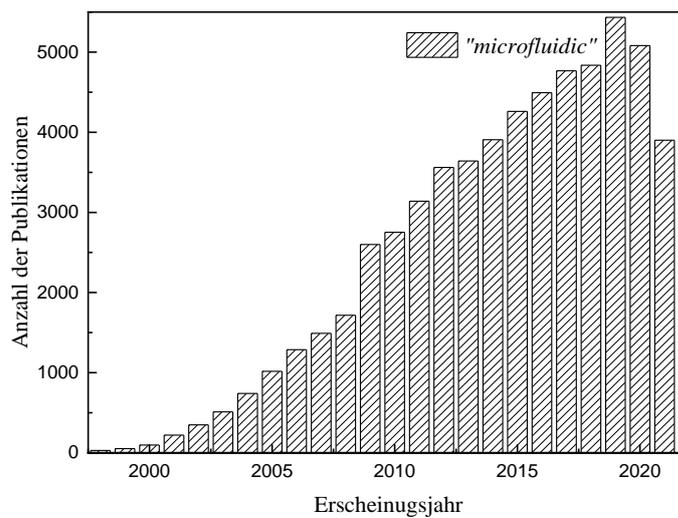
**Abb. 1:** Überblick über Tröpfchen- und Partikelgrößen heterogener Polymerisationsverfahren nach R. Tomovska et al. <sup>[9]</sup>

Die Größe der Partikel, die mittels Mikrofluidik hergestellt werden, entspricht den Abmessungen des mikrofluidischen Bauteils und liegt etwa zwischen 10 und einigen Hundert Mikrometern. Dabei werden die Partikel aus einem einheitlichen, kontinuierlichen Strom gebildet. Der Variationskoeffizient solcher Partikel, welcher als das Verhältnis der Standardabweichung der Partikelgrößen zum Mittelwert definiert ist, liegt typischerweise unter 5%. <sup>[10][11]</sup> Die Möglichkeit der Kontrolle der Partikelgröße sowie der chemischen Zusammensetzung der Fluide macht die Mikrofluidik umso interessanter für die Herstellung polymerer Katalysatorträger.

Die wichtigsten Beispiele der kommerziell genutzten mikroporösen Materialien sind Zeolithe und Aktivkohle. Dabei ist Aktivkohle der am meisten erforschte und verwendete Katalysatorträger in der heutigen Zeit. Im Vergleich zu den organischen, polymeren Trägern

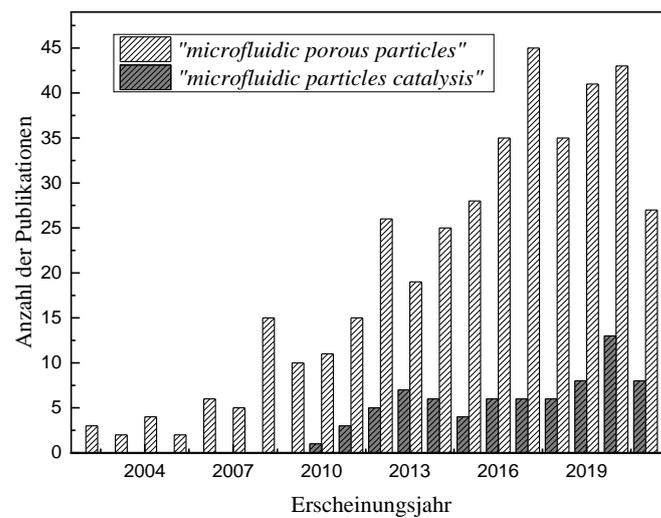
weisen diese anorganischen Materialien sehr viel größere spezifische Oberflächen und folglich kleinere Poren auf und sind in der Lage deutlich höhere Temperaturen und Drücke zu verkraften. Andererseits werden für bestimmte Anwendungsgebiete, z.B. im Bereich der Biochemie, Trägermaterialien mit großen Poren benötigt, um sterisch anspruchsvolle Katalysatoren anzubringen. Auch die gezielte Einstellbarkeit der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der polymeren Oberfläche durch den Einsatz geeigneter Comonomerengemische kann der unspezifischen Adsorption von Biokatalysatoren entgegenwirken und stellt somit einen weiteren Vorteil gegenüber den herkömmlichen anorganischen Trägermaterialien dar. Durch die mikroporöse Struktur der Aktivkohle und nur wenig vorhandene Ankerstellen wird das Anbringen des Metallkatalysators erschwert. Dies führt zu einer uneinheitlichen Verteilung der Metallnanopartikel auf der Oberfläche der Aktivkohle, zur Bildung von Aggregaten und zum *leaching* (Auswaschen) der Nanopartikel aus der Oberfläche des Trägers.<sup>[12]</sup> Die polymeren Katalysatorträger bieten somit eine attraktive Alternative zu den anorganischen Trägermaterialien, da diese sich gezielt und vielfältig für bestimmte Reaktionen optimieren lassen. Die polymeren Partikel auf der Basis der Monomere Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und Glycidylmethacrylat (GMA) besitzen neben der einstellbaren, porösen Oberfläche Epoxid-Gruppen, die weitere Funktionalisierungen ermöglichen. So kann nach dem Anbringen der Azid-Funktionalität eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit einem Alkin-Liganden durchgeführt und Ankerstellen für den Metallkatalysator geschaffen werden.

Aufgrund der vielen Vorteile der Mikrofluidik ist das Interesse an dieser Technik in den letzten 20 Jahren stetig gestiegen. Sie findet in vielen technischen Bereichen Anwendung, bestätigt wird das durch den starken Anstieg an Publikationszahlen von einigen Wenigen im Jahr 2000 auf bis über 4000 in den Jahren 2015-2020 (Abb. 2).



**Abb. 2:** Anzahl an Publikationen zum Thema Mikrofluidik. <sup>[13]</sup>

Wird der Suchbegriff jedoch anwendungsbezogen eingegrenzt und nur auf den Einsatz der Mikrofluidik zur Herstellung poröser Partikel angewendet, liegt die Anzahl der Publikationen in den letzten 20 Jahren zwischen 2 (im Jahr 2003) und 45 (im Jahr 2017) Veröffentlichungen pro Jahr. Bei einer weiteren Spezifikation der Suche auf die Verwendung der Mikrobauteile zur Herstellung von Trägermaterialien für die heterogene Katalyse, sinkt die Zahl der Suchergebnisse auf unter 13 Publikationen pro Jahr in den letzten 10 Jahren (siehe Abb. 3).



**Abb. 3:** Anzahl an Publikationen zum Thema Mikrofluidik und Synthese poröser Partikel. <sup>[13]</sup>

Aus den Ergebnissen der oben aufgeführten Literaturrecherche lässt sich schließen, dass Mikrofluidik ein Teilgebiet der Technischen Chemie ist, welches seit Beginn des 21. Jahrhunderts zunehmend an Interesse gewinnt und intensiv erforscht wird. Es besteht jedoch nach wie vor ein großer Forschungsbedarf hinsichtlich der Herstellung poröser Polymerpartikel mittels mikrofluidischer Apparaturen sowie dem Einsatz dieser Partikel als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse.

### **4 Problemstellung**

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die mikroreaktionstechnische Herstellung sphärischer, poröser Polymerpartikel im Größenbereich von 100 bis 300 Mikrometern mit enger Partikelgrößenverteilung und ihre Anwendung als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse.

Das gängige industrielle Herstellungsverfahren für Partikel dieser Größenordnung, die Suspensionspolymerisation, liefert die Partikel mit einer breiten Größenverteilung. Für die Anwendung in der heterogenen Katalyse ist jedoch eine möglichst enge Größenverteilung der Polymerpartikel notwendig, um beispielsweise in katalytischen Festbett-Reaktoren den Druckverlust gering zu halten und eine gleichmäßige Verteilung des Zwischenkornvolumens sowie enge Verweilzeitverteilungen zu ermöglichen.

Zunächst soll in dieser Arbeit ein mikrofluidisches Bauteil zur Darstellung der Polymerpartikel konzipiert, realisiert und erprobt werden. Ein geeignetes Reaktionsgemisch aus einfach zugänglichen Monomeren ist zu bestimmen. Es ist erforderlich, dass die synthetisierten Polymerpartikel funktionelle Gruppen besitzen, um einerseits eine 1,3-dipolare Cycloaddition von Azid und Alkin eingehen zu können und andererseits eine hinreichende mechanische Festigkeit der Partikel zu gewährleisten.

Die Polymerisationsreaktion der mittels Mikrofluidik erzeugten Monomertropfen verläuft nach dem Mechanismus der Suspensionspolymerisation. Um die Koaleszenz der Monomertropfen im Reaktionsgefäß zu verhindern, soll eine geeignete Emulgatorlösung zur Stabilisierung der Emulsion gefunden werden. Der Einfluss der Prozessparameter wie der Strömungsgeschwindigkeiten der kontinuierlichen und der dispersen Phase sowie ihrer Viskositäten auf die Tropfen- und Partikelbildung soll untersucht werden. Dabei sollen die Förderraten der beiden Phasen ermittelt werden, die die Bildung einheitlicher Monomertropfen mit moderaten Tropfenabständen erlauben.

Die hergestellten Partikel sollen in Hinblick auf die Morphologie und die Größenverteilung untersucht werden. Des Weiteren soll der Einfluss verschiedener Lösungsmittel (Porogene) sowie der Vernetzerkonzentration auf die Porosität geprüft werden. Mittels der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azid und Alkin, der sogenannten „Click“-Reaktion, soll die Partikeloberfläche mit katalytisch aktiven Zentren modifiziert werden. Nach dem Beladen der Partikel mit Platin soll abschließend die katalytische Aktivität am Beispiel der Hydrierung von

#### 4 Problemstellung

---

1-Iod-4-Nitrobenzol untersucht und mit den Ergebnissen aus den vorangegangenen Arbeiten verglichen werden.

### 5 Stand des Wissens

In den ersten vier Abschnitten dieses Kapitels werden die Grundlagen zum Thema Mikrofluidik basierend auf den wissenschaftlichen Erkenntnissen der letzten Jahre erläutert. Der Fokus wird dabei auf die Tropfenbildung mithilfe verschiedener mikrofluidischer Geometrien gelegt. In den darauffolgenden Unterkapiteln werden der Mechanismus der Porenbildung während der Polymerisationsreaktion, die Funktionalisierung mittels der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition sowie der Mechanismus der radikalischen Polymerisation beschrieben.

#### 5.1 Tropfengeneration mittels Mikrofluidik

Mikrofluidik als Technologie zur Herstellung von einheitlichen Emulsionen gewinnt in den letzten zwei Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung. In der Veröffentlichung aus dem Jahr 2001 berichtet THORSEN et al. über die Verwendung eines einfachen mikrofluidischen Bauteils zur Darstellung einheitlicher Tropfen.<sup>[14]</sup> Die Möglichkeit der Herstellung einer maßgeschneiderten Emulsion mit der Kontrolle über die Prozessparameter der Tropfenbildung löste ein großes Interesse an dem Einsatz der Mikrofluidik in der chemischen Verfahrenstechnik aus. Der Polymersynthese bietet die Mikrofluidik neben der Herstellung von monodispersen Partikeln mit den Variationskoeffizienten unter 5 % die Kontrolle der Zusammensetzung, der inneren Struktur sowie der Form der Polymere.<sup>[10][15]</sup> Die Größe der mittels Mikrofluidik synthetisierten Partikel reicht vom Mikrometer-<sup>[16]</sup> bis in den Millimeterbereich.<sup>[17]</sup> Die Tropfengrößen hängen unter anderem von den Abmessungen des mikrofluidischen Bauteils wie dem Kanal- oder Kanüldurchmesser ab und können zwischen einem Zehntel und dem Zehnfachen der charakteristischen Größe liegen. Die Tropfenherstellung in einer mikrofluidischen Anlage kann mithilfe einer einzelnen kontinuierlichen Monophase<sup>[18]</sup> oder in einem mehrphasigen System, welches typischerweise zwei nicht mischbare Phasen enthält, erfolgen.<sup>[19][20]</sup> Die Fluide, die disperse Tropfenphase und die kontinuierliche Trägerphase, strömen dabei zum sogenannten Tropfengenerator und werden dort emulgiert. Die geometrische Anordnung der Strömungen zueinander spielt beim Mechanismus des Tropfenabrisses eine entscheidende Rolle. Die gängigsten Geometrien, die zur Herstellung von Emulsionen verwendet werden, sind die *cross-flow*, *flow-focusing*- und *co-flow*-Geometrie. Dabei wird der Tropfenbildungsmechanismus als passiv bezeichnet, da die

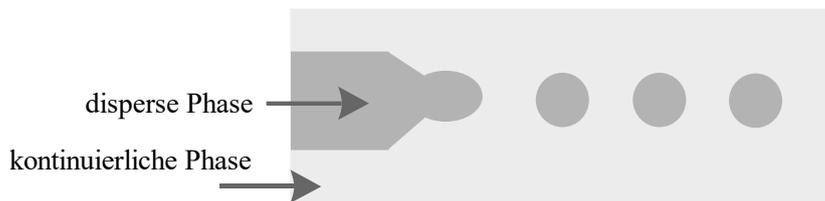
Tropfen nach dem Überwinden der Grenzflächenkräfte aus einem Flüssigkeitsstrahl entstehen. <sup>[10]</sup>

Die von WHITESIDES Ende der 90er-Jahre vorgestellte Technik des Mikrokontakt-Stempeldrucks (*soft lithography*) ermöglicht eine schnelle und unkomplizierte Herstellung von Mikrobauteilen aus Polydimethylsiloxan (PDMS) zur Untersuchung der Strömungsverhältnisse der Fluide in Mikrokanälen. <sup>[21][22]</sup> Später wird diese Technik zur Herstellung verschiedener mikrofluidischer Geometrien wie *cross-flow* <sup>[23]</sup>, *co-flow* <sup>[24]</sup> und *flow-focusing* <sup>[25][26]</sup> verwendet. PDMS ist jedoch aufgrund von Quellung nicht bei allen organischen Lösungsmitteln einsetzbar. <sup>[27]</sup> Die wichtigste Alternative zu den PDMS-basierten mikrofluidischen Bauteilen sind die chemisch resistenten zusammengesetzten Kapillaren aus Glas, die von WEITZ et al. vorgestellt wurden. <sup>[28][29][30]</sup> Mit diesem Ansatz können für die *flow-focusing*-Anordnung kleinere Tropfen und folglich auch kleinere Polymerpartikel im Vergleich zu den PDMS-basierten Bauteilen erhalten werden. Die Herstellung von Glaskapillaren erweist sich aber als schwierig und erfordert Fachwissen. Um die einfache Handhabung der lithographischen Technik und die chemische Beständigkeit des Glases zu verbinden, wird von WEITZ eine Methode zur Beschichtung der Innenwand der PDMS-basierten mikrofluidischen Systeme mit Glas vorgeschlagen. <sup>[31][32]</sup> Andere Forschungsarbeiten berichten über die Verwendung von reinem Glas <sup>[33]</sup> oder organischen Polymeren wie Silikone <sup>[34]</sup> oder Polycarbonate <sup>[35]</sup> anstelle von PDMS zur Produktion der mikrofluidischen Bauteile. Polymere bieten wie keine andere Werkstoffklasse ein breites Spektrum an Materialparametern sowie chemischen Eigenschaften, die die Produktion einer Vielzahl der mikrofluidischen Konstruktionen ermöglichen. Dabei eignen sich polymere Materialien für den Einsatz in vielen Herstellungstechniken wie der Heißprägung, dem Spritzgießen, dem Micro-Thermoformen sowie der Lithographie. <sup>[36]</sup>

In den untenstehenden Abschnitten werden die drei am meisten verwendeten Geometrien zur Tropfengenerierung in einer mikrofluidischen Anlage vorgestellt. Bei allen drei hier beschriebenen mikrofluidischen Geometrien fließt die kontinuierliche Trägerphase in einen Mikrokanal, wobei die Strömungsgeschwindigkeit über die Förderrate oder den angelegten Druck eingestellt wird. Das zu dispergierende, in der kontinuierlichen Phase nicht mischbare Fluid wird druckgesteuert unabhängig vom ersten Fluid über einen separaten Kanal in das mikrofluidische Bauteil geleitet.

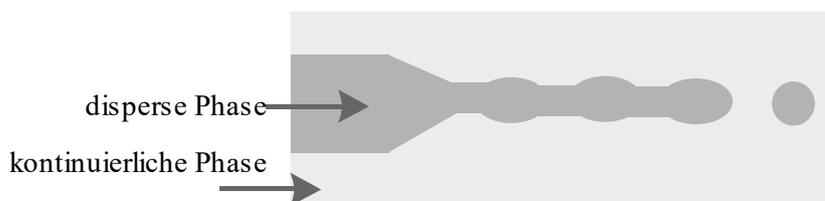
### 5.1.2 *co-flow*-Geometrie

In der mikrofluidischen *co-flow*-Anordnung wird die disperse Phase in den mit der kontinuierlichen Trägerphase gefüllten Kanal eingeleitet. Eine schematische Darstellung der *co-flow*-Geometrie ist in Abbildung 4 gezeigt. Die beiden Fluide fließen in eine Richtung mit konstanten Förderraten, wobei die disperse Phase von den Trägerphase umgeben ist. Die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Fluiden begünstigt das Tropfenwachstum am Ausgang der dispersen Phase. Der Druck der äußeren kontinuierlichen Phase auf den wachsenden Tropfen erhöht sich, bis schließlich bei einer kritischen Tropfengröße der Druck die Grenzflächenspannung überwindet und es zum Tropfenabriss kommt. <sup>[37]</sup>



**Abb. 4:** Schematische Darstellung der Tropfenbildung in einer *co-flow*-Geometrie (*dripping*-Modus).

Der Tropfenabriss kann durch das Ablösen des Tropfens am Kapillarende (*dripping*) oder durch den Zerfall des Flüssigkeitsstrahls der dispersen Phase (*jetting*) erfolgen (siehe Abb. 5).



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Tropfenbildung in einer *co-flow*-Geometrie (*jetting*-Modus).

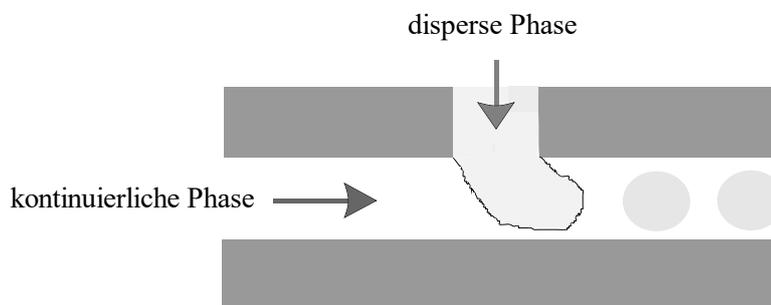
Die Förderraten der beiden Fluide sind für den Übergang vom Abtropfen zum Strahlzerfall verantwortlich. Bei der zu hohen Strömungsgeschwindigkeit der äußeren Phase wird ein hoher Druck auf die disperse Phase ausgeübt und somit das Tropfenwachstum unterdrückt. Ist die Förderrate der dispersen Phase zu hoch, kann der Strahl durch die Trägerphase nicht zerteilt werden. Somit wird die Tropfenbildung blockiert. FISCHER et al. <sup>[38]</sup> beschreibt diesen

Zusammenhang und den Übergang zum *jetting*-Regime bei der Erhöhung der Förderraten der äußeren Trägerphase auf einen kritischen Wert. Die optimalen Bedingungen für den *dripping*-Modus liegen dabei bei geringen Förderraten der inneren und der äußeren Phase. Der *dripping*-Modus führt zur Bildung von einheitlichen Tropfen mit Variationskoeffizienten unter 3 %<sup>[37]</sup> und eignet sich somit für die Herstellung von monodispersen, sphärischen Partikeln. Bei der Stabilisierung des Flüssigkeitsstrahls im *jetting*-Modus<sup>[39]</sup> ist die Synthese von einheitlichen Fasern<sup>[40]</sup> und Röhren<sup>[41]</sup> möglich.

Der Mechanismus der Tropfenbildung und die Tropfengröße hängen unter Anderem von der Viskosität, der Grenzflächenspannung der beiden Fluide sowie den Kanalabmessungen des mikrofluidischen Bauteils ab. In der Regel herrschen in einem mikrofluidischen System laminare Strömungsverhältnisse und die Effekte der Viskosität überwiegen die Trägheitskräfte.<sup>[15]</sup> Die Einflüsse dieser Parameter lassen sich mit Hilfe der dimensionslosen Zahlen wie der Kapillarzahl, der WEBER-Zahl und der REYNOLDS-Zahl beschreiben und sind in den Kapiteln 8.4 und 8.4.1 dargestellt und diskutiert.

### 5.1.3 *cross-flow*-Geometrie

Im Falle der *cross-flow*-Geometrie treffen die beiden Strömungen an einer T-förmigen Kreuzung orthogonal aufeinander. Die disperse Phase ragt in den mit der Trägerphase gefüllten Kanal, es bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl aus, bis es schließlich zum Tropfenabriss kommt (siehe Abb. 6). Der Mechanismus der Tropfenbildung und die Tropfendurchmesser hängen von dem Verhältnis der Breite zur Höhe des mikrofluidischen Kanals, den Strömungsgeschwindigkeiten sowie der Viskosität und der Grenzflächenspannung der beiden Fluide ab.

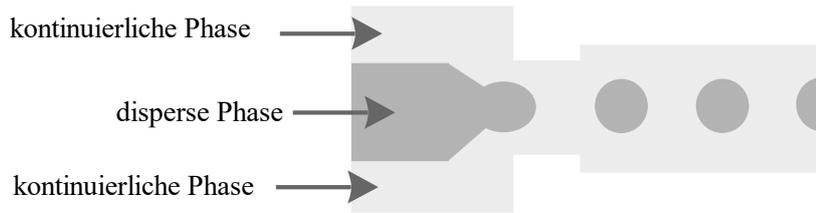


**Abb. 6:** Schematische Darstellung der Tropfenbildung in einer *cross-flow*-Geometrie.

Die *cross-flow*-Anordnung ist aufgrund der einfachen Konstruktion und der unkomplizierten Handhabung sehr weit verbreitet. Die erste Anwendung der *cross-flow*-Geometrie in einem lithographisch hergestellten System aus PDMS-basierten Mikrokanälen zeigt THORSEN et al. <sup>[14]</sup> Diese Arbeit beschreibt den Mechanismus der Tropfenerzeugung mit dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannung und der wirkenden Scherkräfte der kontinuierlichen Phase. NISISAKO, TORII und HIGUCHI <sup>[42]</sup> berichten über die Bildung von wässrigen Tropfen in Sonnenblumenöl in einer planaren Polymethylmethacrylat-basierten *cross-flow*-Geometrie mit rechteckigen Querschnitten der Kanäle. Die Kanalbreite des mit der kontinuierlichen Phase gefüllten Hauptkanals ist dabei fünfmal größer als die Breite des Ausgangskanal der dispersen Phase. Die Tropfen entstehen durch die Scherspannung, die von der kontinuierlichen Phase ausgeübt wird, und werden durch den Hauptkanal gefördert ohne diesen zu blockieren. Da die inneren Wände des mikrofluidischen Systems bevorzugt mit der kontinuierlichen Phase benetzt sind und die Viskosität der dispersen Phase nicht hoch ist, ist die Synthese von monodispersen Tropfen mit der Kontrolle über das Tropfenvolumen leicht umsetzbar.

### 5.1.4 *flow-focusing*-Geometrie

Eines der ersten mikrofluidischen Systeme mit der *flow-focusing*-Anordnung zur Bildung von Aerosolen und Tröpfchen wird von GANAN-CALVO 1998 vorgestellt. <sup>[43]</sup> Dieses mikrofluidische Bauteil ermöglicht die Herstellung einheitlicher Aerosole <sup>[43]</sup> sowie Suspensionen von monodispersen Mikroblasen <sup>[44]</sup> in Flüssigkeiten. Grundsätzlich besteht eine *flow-focusing*-Geometrie aus drei parallel verlaufenden Einlasskanälen, die sich vor einer Öffnung mit einem Austrittskanal verengen. Die schematische Darstellung der *flow-focusing*-Anordnung ist in der Abbildung 7 gezeigt. Das zu dispergierende Fluid im inneren Kanal und die parallel verlaufenden äußeren Strömungen der kontinuierlichen Phase werden auf eine Blende fokussiert. An der Verbindungsstelle der drei Kanäle tritt die disperse Phase aus dem mittleren Kanal aus und es kommt zum Tropfenabriss. Der Mechanismus der Tropfenbildung ist wie bei den oben beschriebenen mikrofluidischen Geometrien von den Maßen der Mikrokanäle, den Förderraten sowie den Eigenschaften der Fluide wie der Viskosität und der Grenzflächenspannung abhängig. <sup>[15]</sup>



**Abb. 7:** Schematische Darstellung der Tropfenbildung in einer *flow-focusing*-Geometrie.

Die Produktion der *flow-focusing*-Geometrie erfolgt meistens mithilfe der lithographischen Techniken auf der Basis des Polydimethylsiloxans oder der Polyurethane. Die Arbeit von SEO et al. zeigt, dass diese Anordnung besonders für die Herstellung von kleinen monodispersen Polymerpartikeln im Bereich unter 100  $\mu\text{m}$  geeignet ist. <sup>[45]</sup>

## 5.2 Mechanismus der Porenbildung

Das Porenvolumen sowie die Porengrößenverteilung in einer vernetzten, polymeren Struktur ist von den Syntheseparametern wie der Löslichkeit des Monomers und des zu synthetisierenden Polymers im eingesetzten Lösungsmittel (Porogen), der Vernetzerkonzentration, der Polymerisationstemperatur und der Art des Initiators abhängig. Die Veränderung dieser Syntheseparameter erlaubt die anwendungsorientierte Darstellung eines maßgeschneiderten, porösen Polymermaterials. <sup>[46]</sup> Aus der Literatur ist bekannt, dass die Löslichkeit des bei der Polymerisationsreaktion eingesetzten Lösungsmittels eine entscheidende Rolle bei der Bildung der porösen Polymerstruktur spielt und wesentlich die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung poröser Polymere beeinflusst. <sup>[47]</sup>

Zur Abschätzung der Löslichkeit, des Mischungsverhaltens und folglich der Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel wird das Konzept der Löslichkeitsparameter von HILDEBRAND genutzt. HILDEBRAND und SCOTT erklären diese Wechselwirkungen mit dem Löslichkeitsparameter  $\delta_L$ . <sup>[48]</sup> Dabei wird dieser in drei Komponenten aufgespalten: die Dispersions- ( $\delta_L^d$ ), die Dipol-Dipol- ( $\delta_L^p$ ) und die Wasserstoffbrückenbindungskräfte ( $\delta_L^H$ ). Das Quadrat des HILDEBRAND-Parameters  $\delta_L$  wird als die Summe der Quadrate der einzelnen Parameter definiert.

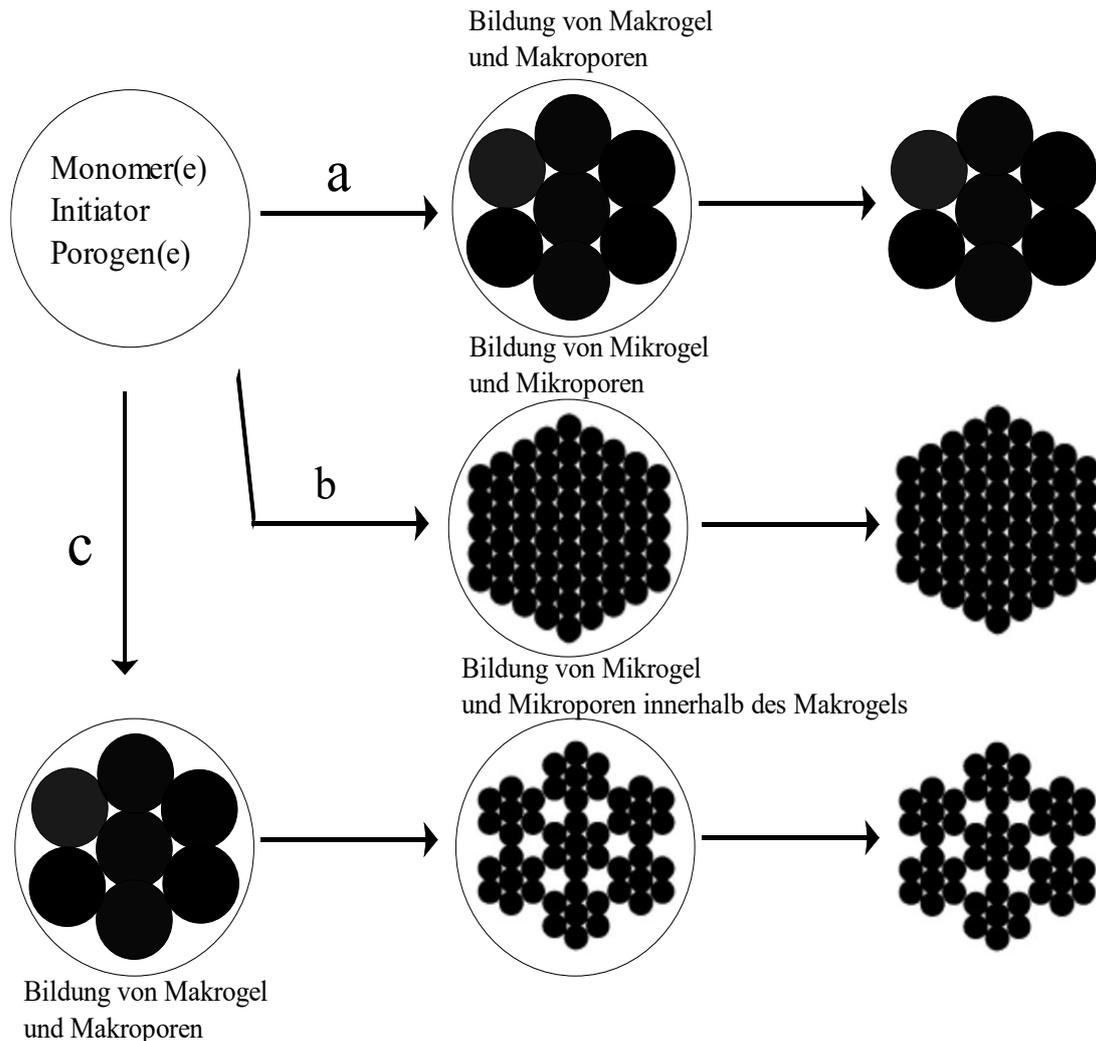
$$\delta_L^2 = (\delta_L^d)^2 + (\delta_L^p)^2 + (\delta_L^H)^2 \quad (1)$$

Ein ähnlicher Wert der HILDEBRAND-Parameter des Porogens, des zu synthetisierenden Polymers sowie des eingesetzten Monomers ist ein Indikator für die gute Mischbarkeit und kann als die Kenngröße für die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels genutzt werden.

Basierend auf dem Ansatz der Löslichkeitsparameter und der Mischbarkeit des Porogens, des Monomers und des Polymers werden Porogene in thermodynamisch gute und schlechte Lösungsmittel unterteilt. Dabei führt der Einsatz eines thermodynamisch guten Lösungsmittels zu einem geringeren mittleren Porendurchmesser und somit zu großen spezifischen Oberflächen der polymeren Struktur im Bereich von 50-500 m<sup>2</sup>/g mit relativ kleinen Porenvolumina bis 0,8 mL/g. Die Porengrößenverteilung ist durch den großen Anteil an Mikro- (< 2 nm) und Mesoporen (zwischen 2 und 50 nm) gekennzeichnet. Bei der Zugabe eines thermodynamisch schlechten Lösungsmittels können Polymermaterialien mit großen Porenvolumina zwischen 0,6 und 2,0 mL/g und spezifischen Oberflächen im Bereich von 10-100 m<sup>2</sup>/g erhalten werden. Solche polymeren Netzwerke zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Meso- und Makroporen (> 50 nm) aus. <sup>[46]</sup>

Die Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Porenbildner induziert eine Phasentrennung während der Polymerisation, die für die Kontrolle der Porengrößenverteilung und somit auch der spezifischen Oberfläche des polymeren Materials der entscheidende Faktor ist. <sup>[49]</sup> Für das Porogen mit einer guten Mischbarkeit im Monomer und im Polymer ist die Differenz der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter  $\Delta\delta$  sehr gering und liegt nahe Null. <sup>[50]</sup> Die Verwendung eines solchen Lösungsmittels führt zu einer Verzögerung der Phasenseparation während der Polymerisation (siehe Abb. 8). Dabei wächst kontinuierlich innerhalb eines Tropfens der Monomerphase ein polymeres Netzwerk, das nach einer Zeit aufgrund der zunehmenden Vernetzung kein Lösungsmittel mehr aufnehmen kann, so dass es zu einer Ausfällung, einer Phasentrennung, kommt. Dieser Zeitpunkt tritt nach dem Gelpunkt des polymeren Systems auf und hat einen geringeren Abstand zwischen den Hohlräumen (Poren) und den Clustern aus Mikrogelen zur Folge. Daraus resultiert ein polymeres Netzwerk mit Porengrößen im Bereich der Mikro- und Mesoporen und folglich einer großen spezifischen Oberfläche. <sup>[51][52]</sup> HEBB et al. zeigt, dass mit wachsendem Porogenanteil (bezogen auf die Monomer-Vernetzer-Zusammensetzung) die spezifische Oberfläche der polymeren Struktur zunimmt, während das Porenvolumen abnimmt. <sup>[53]</sup> Andererseits kann ein Lösungsmittel mit einer hohen Differenz der Löslichkeitsparameter  $\Delta\delta$  das Polymer schlechter lösen. Es kommt

im Laufe der Polymerisationsreaktion zu einer frühen Phasenseparation. Die entstehenden Mikrogele verschmelzen und aggregieren zu größeren Clustern. <sup>[49][54]</sup> Dadurch vergrößert sich das Volumen der Hohlräume, es entstehen polymere Netzwerke mit Meso- und Makroporen und geringen spezifischen Oberflächen. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus einem „guten“ und einem „schlechten“ Lösungsmittel führt zu einer bimodalen Porengrößenverteilung, die sich aus Mikro- und Mesoporen, Meso- und Makroporen oder Mikro- und Makroporen zusammensetzen kann. <sup>[50]</sup>

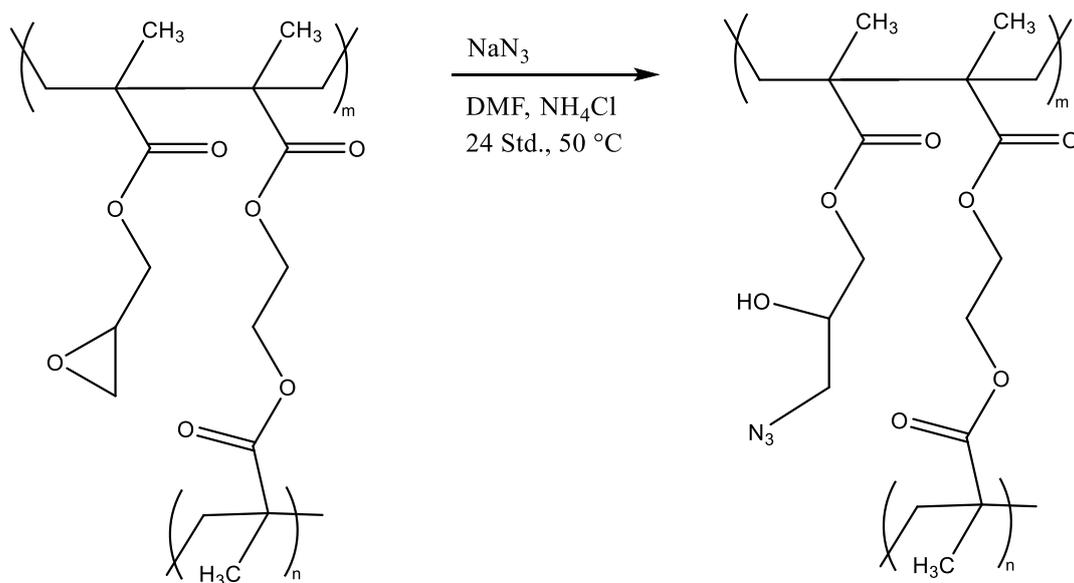


**Abb. 8:** Schematische Darstellung des Porenbildungsmechanismus in Abhängigkeit vom eingesetzten Porogen: (a) frühe Phasenseparation durch ein „schlechtes“ Lösungsmittel, (b) späte Phasenseparation durch ein „gutes“ Lösungsmittel, (c) Phasenseparation durch ein Gemisch aus „gutem“ und „schlechtem“ Lösungsmittel. <sup>[49]</sup>

Es gibt eine Reihe von Forschungsarbeiten, die sich mit dem Einsatz von reinen Lösungsmitteln zum Einstellen einer porösen Polymerstruktur beschäftigen. <sup>[55][56][57][58]</sup> Dabei zeigen die Forschungsergebnisse, dass die Porengrößen und deren Verteilungen durch Variation geeigneter Lösungsmittel angepasst werden können.

### 5.3 Mechanismus der Umsetzung der Epoxidgruppe mit Natriumazid

Epoxide sind aufgrund der Ringspannung sehr reaktionsfähige Substanzen. Die Ringöffnungsreaktion von Epoxiden verläuft unter neutralen oder basischen Bedingungen nach dem Mechanismus der nukleophilen Substitution zweiter Ordnung unter Verwendung von Aziden als Nucleophile und führt zur Entstehung von vicinalen Azidoalkoholen (Abb. 9). Bei dem Einsatz von Alkalimetallaziden wie dem Natriumazid wird vorzugsweise ein polares Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid eingesetzt, um eine bessere Homogenisierung zu gewährleisten. <sup>[59]</sup>



**Abb. 9:** Funktionalisierung von Poly(GMA-*co*-EGDMA) mit Natriumazid.

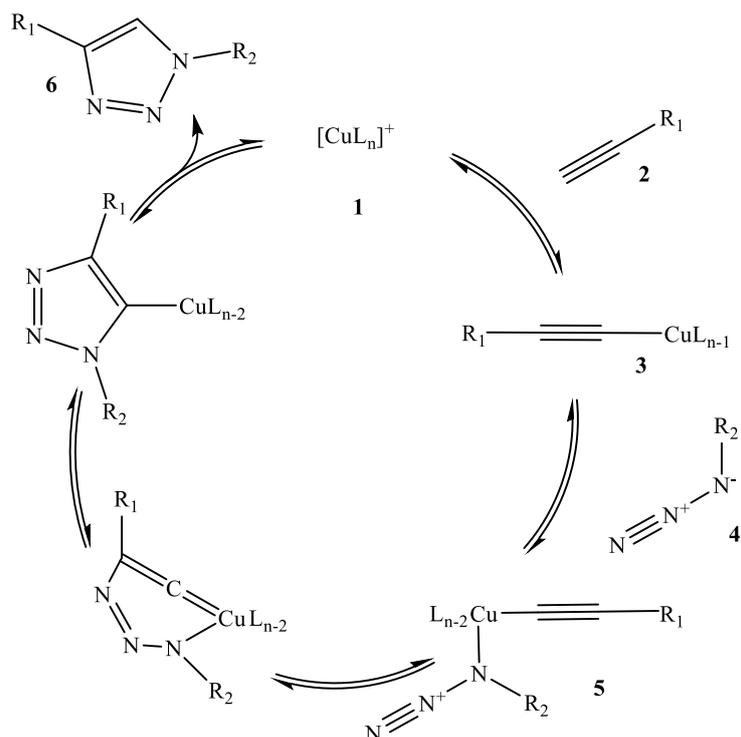
Während der Reaktion greift die nukleophile Azidgruppe das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Epoxids an. Im nächsten Schritt folgt eine Protonenübertragung vom schwach sauren Ammoniumchlorid auf das negativ geladene Sauerstoffatom der Epoxidgruppe unter Bildung eines neutralen Azidoalkohols.

Bei der Anwesenheit eines aromatischen Rings als Substituent erfolgt der nukleophile Angriff aufgrund der Stabilisierung der positiven Ladung durch die Resonanz mit dem aromatischen Ring vorzugsweise am benzylicen Kohlenstoff. <sup>[60]</sup>

### 5.4 Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition

Die 1,3-dipolare Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von einem aliphatischen Azid und einem endständigen Alkin (CuAAC) nach HUISGEN <sup>[61]</sup> gehört zur Familie der Click-Reaktionen und ermöglicht einen schnellen Zugang zu einer Vielfalt von fünfgliedrigen Heterocyclen. Der Begriff der Click-Reaktion wurde von SHARPLESS et al. Anfang des 21. Jahrhunderts eingeführt. <sup>[62]</sup> Eine Click-Reaktion zeichnet sich durch hohe Ausbeuten, keine oder leicht abzutrennende Nebenprodukte, hohe Selektivität und einfache Reaktionsbedingungen aus.

Nach dem Reaktionsmechanismus aus Abbildung 10 wird das Kupfer(I) über eine  $\pi$ -Wechselwirkung an das Alkin (2) gebunden. Dies führt zur Erhöhung der Azidität des terminalen Wasserstoffatoms. Nach der Eliminierung des Protons wird der Kupfer-Acetylid-Komplex (3) gebildet. Anschließend wird die Azidgruppe (4) durch eine Ligandensubstitution an das Metallatom gebunden (5). Die Azidgruppe wird dadurch aktiviert und reagiert mit der Dreifachbindung unter Bildung eines Triazolrings (6). <sup>[63]</sup>

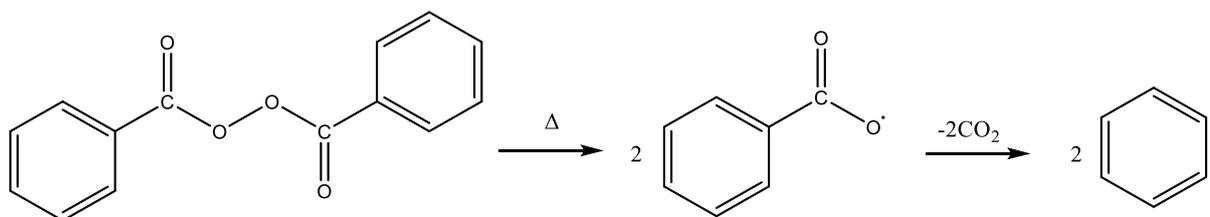


**Abb. 10:** Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition. <sup>[63]</sup>

Die Produkte der CuAAC, die 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazole, werden mit hohen Ausbeuten und einer hohen Regioselektivität erhalten und sind thermisch und hydrolytisch stabil. <sup>[64]</sup>

### 5.5 Mechanismus der radikalischen Polymerisationsreaktion

Die radikalische Polymerisation beginnt mit der Bildung eines Radikals durch den Zerfall des Initiatormoleküls. Das notwendige Radikal kann durch thermische Spaltung einer Bindung oder durch Redoxreaktionen erzeugt werden. Die thermisch labilen Peroxide und Azoverbindungen werden häufig als Radikalbildner bei der Polymerisationsreaktion eingesetzt. In Abbildung 11 ist die thermische Spaltung des in dieser Arbeit verwendeten Initiators Dibenzoylperoxid gezeigt. <sup>[65]</sup>



**Abb. 11:** Radikalbildung durch die thermische Spaltung von Dibenzoylperoxid.

Im nächsten Schritt addiert sich das entstandene Initiatorradikal an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung eines Monomers, wobei diese homolytisch gespalten wird. Ein aktives Zentrum entsteht und das Kettenwachstum wird somit gestartet. Im weiteren Verlauf der Reaktion addiert sich ein Monomer an das aktive Zentrum, das Radikal wird dabei auf die neu entstandene Wiederholungseinheit übertragen. Der terminierende Schritt der radikalischen Polymerisation ist die Abbruchreaktion. Dabei wird das aktive radikalische Zentrum irreversibel entweder durch die Kopplung zweier Makromoleküle oder durch die Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons deaktiviert. <sup>[66]</sup>

### 6 Stand der Technik

Dieses Kapitel befasst sich mit dem aktuellen Fortschritt in der Synthese von Polymerpartikeln in mikrofluidischen Systemen.

Die mikroreaktionstechnische Herstellung der Polymerpartikel unterscheidet sich nach der Anzahl der verwendeten Fluidphasen, dem Mechanismus der Verfestigung der Tropfen und der Art der Polymerisation. Der Polymerisationsprozess kann dabei im mikrofluidischen Bauteil (*on-chip*) oder außerhalb (*off-chip*), im kontinuierlichen oder im Chargenbetrieb erfolgen.<sup>[15]</sup>

In einem einphasigen mikrofluidischen System wird der gesamte Mikrokanal mit einer Monomerphase gefüllt. Die Polymerisation findet während der Wanderung der Monomerphase im Kanal des mikrofluidischen Bauteils statt.<sup>[67][68][69][70]</sup> So wird zum Beispiel die radikalische Polymerisation von 2-Hydroxypropylmethacrylat in einem mikrofluidischen Reaktor durchgeführt.<sup>[67]</sup> Die Polymersynthese wird durch eine lokalisierte, photoinitierte Polymerisation erreicht. Dabei wird die flüssige Monomerphase durch eine Maske bestrahlt und die Form der entstehenden Partikel somit durch die Maskengeometrie bestimmt.

Fließen zwei oder mehr nicht mischbare Fluide durch die mikrofluidischen Kanäle, so bilden sich Mehrphasenströmungen in der Form von dispergierten Tröpfchen, Pfropfen oder wandbenetzenden Filmen aus.<sup>[71]</sup> Die Polymerpartikel werden in einem zweistufigen Prozess erzeugt, welcher sich aus dem Emulgieren und der anschließenden Verfestigung der Monomertropfen zusammensetzt. In einem mehrphasigen System kann die Aushärtung der erhaltenen Tropfen im kontinuierlichen Modus oder durch die Kombination von In-situ-Synthese mit einer nachgelagerten Batch-Polymerisation erfolgen. Oft wird das mikrofluidische Bauteil ausschließlich zum Emulgieren verwendet und die erzeugten Tropfen werden in einem Batch-Verfahren verfestigt. In einem einphasigen System werden die Polymere stets im kontinuierlichen Betrieb im Mikroreaktor polymerisiert.

Gegenwärtig ist die radikalische Polymerisation die am häufigsten verwendete Methode zur Synthese von Polymerpartikeln mit einer einheitlichen Morphologie und inneren Struktur in einem mikrofluidischen System. Eine weitere Methode ist die Polykondensation, die bei der Grenzflächenpolymerisation angewendet wird und zur Darstellung von Polymermikrokapseln führt.<sup>[15]</sup> Am Beispiel von Styrolmonomeren zeigt die Arbeitsgruppe um SUGIURA, dass mithilfe der mikrofluidischen Systeme monodisperse Emulsionen erzeugt und in einer

radikalischen Polymerisation zu Polymerpartikeln mit einer engen Größenverteilung umgesetzt werden können. <sup>[72]</sup> Der Variationskoeffizient der erhaltenen Divinylbenzoltropfen liegt dabei bei 3 %. Die synthetisierten Polymerpartikel zeigen eine höhere Polydispersität mit einem Variationskoeffizienten von 8 %. NISISAKO et al. berichtet über eine thermisch- bzw. photoaktivierte *off-chip*-Polymerisation von mikrofluidisch emulgiertem Acrylmonomer in einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol. <sup>[73]</sup> Die dabei entstandenen Monomertropfen weisen eine sehr enge Größenverteilung mit einem Variationskoeffizienten von unter 2 % auf. Ein ähnliches Konzept der *off-chip*-Photopolymerisation wendet LOSCERTALES et al. zur Herstellung von Kern-Schale-Tropfen an. <sup>[74]</sup> Die Tropfen entstehen durch das Zerteilen eines koaxialen Strahls, der aus einer inneren Wasserphase und einer äußeren Prepolymerphase besteht. In den oben beschriebenen Polymerisationsprozessen beschränkt sich die Rolle der Mikrofluidik auf die Herstellung monodisperser Emulsionen. Die Polymerisationsreaktionen finden dabei im nachgelagerten Batch-Verfahren statt. Im Jahr 2005 berichtet KUMACHEVA et al. über die kontinuierliche mikrofluidische Synthese von Polymerpartikeln. <sup>[19]</sup> Die Monomertropfen werden nach dem Emulgieren in einer *flow-focusing*-Geometrie in einen Verlängerungskanal geleitet, wo sie der UV-Bestrahlung ausgesetzt und *in-situ* mittels photoinitiiert radikalischer Polymerisation umgesetzt werden. Ergänzend zur Synthese von Polymerpartikeln wird die kontinuierliche mikrofluidische Polymerisation auch zur Synthese von Mikrofasern und Mikroröhren verwendet. JEONG et al. beschreibt die Bildung eines Flüssigkeitsstroms, der aus mehreren Phasen besteht, und *in-situ* UV-initiiert polymerisiert wird. <sup>[75]</sup>

### 7 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente sowie die analytischen Methoden beschrieben.

#### 7.1 Vorversuche zur Bestimmung der Tropfengrößen und -abstände

Zur Veranschaulichung der Tropfenbildung und zur Bestimmung der geeigneten Förderraten der Fluide wurden in der mikrofluidischen *co-flow*- und *cross-flow*-Geometrie Vorversuche mit Styrol-Paprikaextrakt als disperse Phase durchgeführt. Dazu wurde Styrol mit dem Paprikapulver gemischt und nach 30 Minuten filtriert. Als kontinuierliche Trägerphase wurde die wässrige PVOH-Lösung mit dem Massenanteil  $w_{PVOH}$  von 5 % verwendet. Die Förderraten der beiden Fluide wurden mithilfe von Spritzenpumpen eingestellt. Die Tropfenerzeugung erfolgte mittels einer Edelstahlkanüle mit dem Innendurchmesser von 0,260 mm (26 Gauge). Dazu wurde diese entweder orthogonal (*cross-flow*) oder koaxial (*co-flow*) zur Strömungsrichtung der kontinuierlichen Phase im mikrofluidischen Bauteil platziert. In der Tabelle 1 sind die gewählten Förderraten sowie die gemessenen Tropfengrößen und -abstände dargestellt.

## 7 Experimenteller Teil

Tabelle 1: Vorversuche in einer *cross-flow*-Geometrie mit dem Styrol-Paprikaextrakt als disperse Phase und PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % als kontinuierliche Emulgatorphase ( $Q_G$  = Gesamtförderrate,  $Q_k$  = Förderrate der kontinuierlichen Phase,  $Q_d$  = Förderrate der dispersen Phase).

	$Q_k$	$Q_d$	$Q_G$	Tropfengröße	Tropfenabstand
$Q_k/Q_d$	[mL/h]	[mL/h]	[mL/h]	[mm]	[mm]
2:1	80	40	120	1,8	63
	120	60	180	1,6	93
	240	120	360	1,4	96
	480	240	720	0,9	70
3:1	60	20	80	2,8	31
	120	40	160	2,0	45
	240	80	320	1,5	52
	480	160	640	1,0	65
4:1	80	20	100	2,4	43
	120	30	150	1,7	43
	240	60	300	1,4	52
	480	120	600	1,2	68
6:1	60	10	70	2,4	45
	120	20	140	2,0	53
	240	40	280	1,6	69
	480	80	560	1,0	84
12:1	120	10	130	1,7	100
	240	20	260	0,8	124
	480	40	520	1,0	160
24:1	120	5	125	1,6	155
	240	10	250	1,4	125
	480	20	500	1,0	114

### 7.2 Tropfenbildung und Polymerisationsreaktion

Die Bildung der Monomertropfen und die Polymerisationsreaktion wurden in einer mikroreaktionstechnischen Versuchsanlage mit der *co-flow*-Geometrie durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Polymerisationsanlage ist in der Abbildung 12 zu sehen.

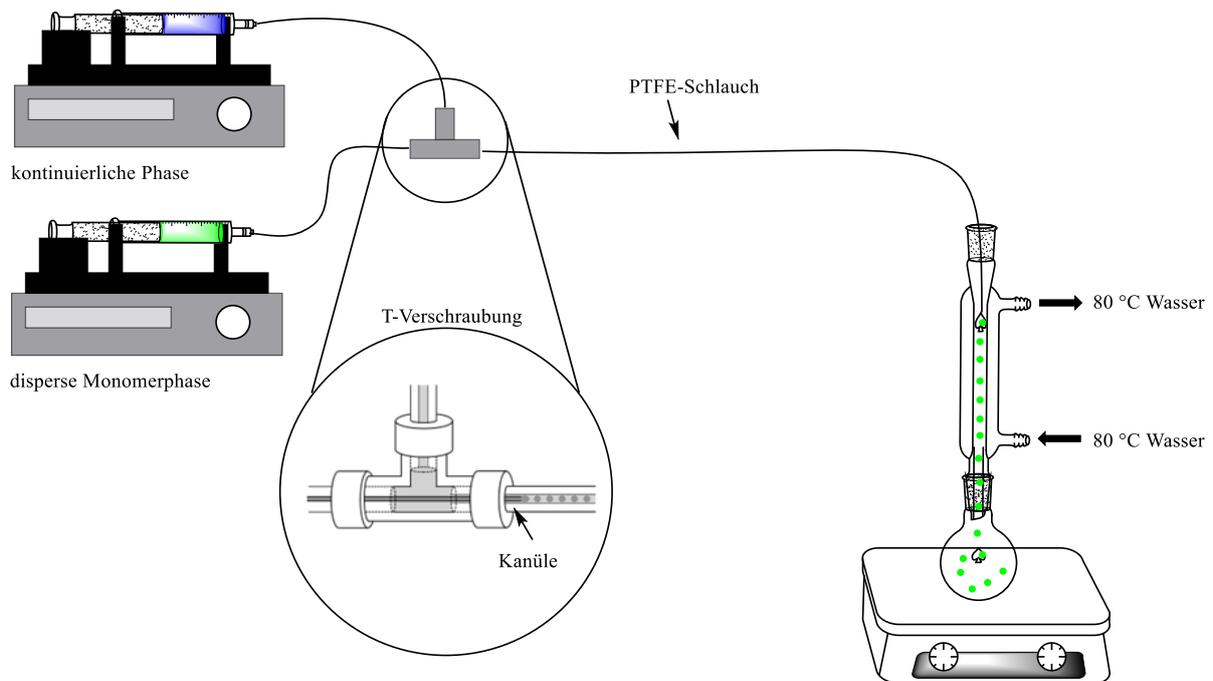


Abb. 12: Aufgebaute Polymerisationsanlage mit einem mikrofluidischen Bauteil und der *co-flow*-Geometrie.

Zur Tropfengenerierung wurden die kontinuierliche Emulgatorphase bestehend aus einer wässrigen PVOH-Lösung (Mowiol® 18-88) und die disperse Monomerphase bestehend aus dem Monomer Glycidylmethacrylat, dem Vernetzer Ethylenglykoldimethacrylat, dem Initiator Dibenzoylperoxid (BPO) und einem Porogen mithilfe von Spritzenpumpen in eine mikrofluidische *co-flow*-Anordnung gefördert. Zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre wurden alle Reaktionslösungen vor Förderbeginn 10 Minuten mit Argon begast. Die verwendeten Spritzen und die Kanüle wurden ebenfalls mit Argon gespült. Die Dosierung der Monomerphase erfolgte über Edelstahlkanülen mit Innendurchmessern von 108  $\mu\text{m}$  (33 Gauge) und 82,6  $\mu\text{m}$  (34 Gauge). Die entstandenen Monomertropfen wurden über einen PTFE-Schlauch mit dem Innendurchmesser von 1 mm und dem Außendurchmesser von 3 mm in den mit 10 mL der Emulgatorlösung vorgefüllten Auffangkolben geleitet und 16 Stunden bei 80 °C

polymerisiert. Dabei wurde die Reaktionslösung mithilfe eines PTFE-beschichteten Magnetrührstäbchens bei 200 U/min gerührt. Anschließend wurden die erhaltenen Polymerpartikel mit jeweils 25 mL destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 7.3 Bestimmung des Einflusses der Förderrate der dispersen Phase

Um den Einfluss der Förderrate der dispersen Monomerphase auf die Partikelgröße zu bestimmen, wurde der Volumenstrom der dispersen Phase zwischen 0,5 mL/h und 3,5 mL/h in 0,5 mL/h-Schritten variiert. Die Förderrate der kontinuierlichen Phase wurde dabei bei 60 mL/h konstant gehalten. Als Emulgatorlösung wurde eine wässrige PVOH-Lösung (Mowiol® 18-88) mit dem Massenanteil von 5 % eingesetzt. Die Monomerphase setzte sich aus Glycidylmethacrylat (1,5 g, 11 mmol,  $w_{GMA} = 5\%$  bezogen auf die Monomerphase), dem Vernetzer Ethylenglykoldimethacrylat (3,5 g, 18 mmol,  $w_{EGDMA} = 35\%$  bezogen auf die Monomerphase) und dem Initiator Dibenzoylperoxid (0,2 g, 0,8 mmol,  $w_{BPO} = 2\%$  bezogen auf die Monomerphase) zusammen. Als Porogen wurde zu der Monomerphase Dibutylphthalat (4,8 g, 17 mmol,  $w_{DBP} = 48\%$  bezogen auf die Monomerphase) hinzugefügt. Die Polymerisationsreaktion erfolgte nach der Vorschrift aus dem Kapitel 7.2.

### 7.4 Bestimmung des Einflusses der Viskosität der kontinuierlichen Phase

Die Viskosität der kontinuierlichen Emulgatorphase wurde durch die Veränderung der Konzentration der PVOH-Lösung variiert. Bei diesem Versuch wurden wässrige PVOH-Lösungen mit den Massenanteilen von 5 % und 7 % verwendet. Die dazugehörigen Werte der Viskosität sind im Kapitel 12.1.2 zu finden. Die disperse Phase setzte sich aus Glycidylmethacrylat (1,5 g, 11 mmol), Ethylenglykoldimethacrylat (3,5 g, 18 mmol), Dibenzoylperoxid (0,2 g, 0,8 mmol) und Dibutylphthalat (4,8 g, 17 mmol) zusammen. Die Reaktion verlief nach der im Kapitel 7.2 beschriebenen Vorschrift.

### 7.5 Bestimmung des Einflusses der Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase

Durch die Zugabe des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) wurde die Oberflächenspannung der kontinuierlichen Trägerphase herabgesetzt. Es wurden zwei wässrige Lösungen mit den Massenanteilen von 0,25 % SDS/5 % PVOH und 3 % SDS/5 % PVOH angesetzt und jeweils als kontinuierliche Phase verwendet. Als disperse Phase wurde ein Gemisch aus Glycidylmethacrylat (1,5 g, 11 mmol), Ethylenglykoldimethacrylat (3,5 g,

18 mmol), Dibenzoylperoxid (0,2 g, 0,8 mmol) und Dibutylphthalat (4,8 g, 17 mmol) vorgelegt. Die Tropfenbildung und die anschließende Polymerisationsreaktion verliefen nach der Vorschrift aus dem Kapitel 7.2.

### 7.6 Bestimmung des Einflusses der Vernetzerkonzentration

Die Konzentration des Vernetzers Ethylenglykoldimethacrylat wurde zwischen 0 % und 100 % (bezogen auf die Monomermischung GMA-EGDMA) variiert. Es wurden Synthesen mit den EGDMA-Massenanteilen von 0, 30, 50, 70 und 100 % durchgeführt. Als Porogen wurde Dibutylphthalat ( $w_{DBP} = 48\%$  bezogen auf die gesamte Monomerphase) und als Initiator wurde Dibenzoylperoxid ( $w_{BPO} = 2\%$  bezogen auf die gesamte Monomerphase) eingesetzt. Die Versuche wurden in einer mikrofluidischen *co-flow*-Geometrie mit einer 33 G-Kanüle nach der im Kapitel 7.2 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. Es wurde eine wässrige PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % als kontinuierliche Emulgatorphase verwendet. Die Förderraten betragen 2,5 mL/h für die disperse Phase und 60 mL/h für die kontinuierliche Phase.

### 7.7 Bestimmung des Einflusses der Porogene

Als Porogene wurden Cyclohexanol, Dibutylphthalat und Diethylphthalat verwendet. Die Versuche wurden in einer *co-flow*-Geometrie durchgeführt. Die Tropfenerzeugung erfolgte mittels einer 33 G-Kanüle. Als kontinuierliche Phase wurde die wässrige PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % verwendet. Die Förderraten der Trägerphase und der dispersen Phase betragen 60 mL/h und 2,5 mL/h. Die Polymerisationsreaktion wurde nach der im Kapitel 7.2 beschriebenen Vorschrift durchgeführt. In der Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der dispersen Phasen für die Synthesen mit Cyclohexanol als Porogen veranschaulicht. Bei den Synthesen mit Dibutylphthalat und Diethylphthalat als Porogene wurden diese mit den Massenanteilen von 48 % (bezogen auf die gesamte Monomerphase) eingesetzt.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der dispersen Phasen der Synthesen mit Cyclohexanol als Porogen. \*Die Massenanteile  $w$  beziehen sich auf die gesamte Monomerphase.

$w_{\text{Cyclohexanol}} [\%]^*$	20	30	30	40
$w_{\text{GMA}} [\%]^*$	0	0	34	0
$w_{\text{EGDMA}} [\%]^*$	78	68	34	58
$w_{\text{BPO}} [\%]^*$	2	2	2	2

### 7.8 Funktionalisierung von GMA-*co*-EGDMA mit Natriumazid

Für die Umsetzung von GMA-*co*-EGDMA mit Natriumazid wurden 100 mg der Polymerpartikel in 15 mL Dimethylformamid für 10 Minuten suspendiert. Anschließend wurden zur Suspension 0,42 g/8 mmol Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) und 0,5 g/8 mmol Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung bei 50 °C für 24 Stunden gerührt wurde, wurden die Polymerpartikel durch Filtration abgetrennt und mit jeweils 25 mL warmem, destilliertem Wasser, Dimethylformamid, Methanol, Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Die erhaltenen Partikel wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 7.9 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit Propargylamin

In einem Rundhalskolben wurden 250 g der mit Natriumazid funktionalisierten Partikel mit jeweils einem Äquivalent Kupferbromid (447 mg, 3 mmol), Triethylamin (315 mg, 3 mmol) und Tetramethylethylendiamin (362 mg, 3 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 15 mL Dimethylformamid wurde der Ansatz zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre für 10 Minuten mit Argon begast. Anschließend wurden im Argongegenstrom 0,4 mL (6 mmol) Propargylamin hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde 48 Stunden bei 50 °C bei 250 U/min gerührt. Danach wurden die Polymerpartikel filtriert und mit Dimethylformamid, destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Die synthetisierten Partikel wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 7.10 Untersuchung der Partikelmorphologie

In den drei untenstehenden Kapiteln werden die analytischen Methoden zur Untersuchung der Partikelmorphologie beschrieben.

#### 7.10.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte am Surfer-Analysengerät der Firma Thermo Scientific. Vor der Messung wurde die Probe in einer Glasbürette eingewogen und drei Stunden bei 80 °C im Vakuum bei ca. 0,3 mbar ausgeheizt. Nach dem Ausheizprozess wurde die Probe erneut gewogen und der Massenverlust durch das Ausheizen bestimmt. Anschließend wurde die Bürette mit den Polymerpartikeln in das Surfer-Analysengerät eingebaut und die Messung wurde gestartet. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme wurde mithilfe der Software Surfer aufgenommen.

#### 7.10.2 Quecksilberporosimetrie

Die Bestimmung der Porosität der Polymerpartikel erfolgte mittels Pascal 140 und Pascal 440 der Firma Thermo Scientific. Dazu wurden 100 g der Probe in einem Dilatometer vorgelegt und zunächst am Pascal 140 und anschließend am Pascal 440 vermessen. Zur graphischen Darstellung und Auswertung der Ergebnisse wurde die Software SOLID verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind im Kapitel 8.6.3 gezeigt.

#### 7.10.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen wurden mittels des Rasterelektronenmikroskops LEO 1525 Gemini erhalten. Die Polymerpartikel wurden in Ethanol suspendiert und auf das Glasplättchen aufgetragen. Die so vorbereiteten Proben wurden im Vakuum getrocknet und mit Graphit bedampft.

### 7.11 Viskositätsmessungen

Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität der PVOH-Lösungen wurde die jeweilige Probe in das Ubbelohde-Viskosimeter mit der geeigneten Kapillargröße (siehe Tabelle 3) eingefüllt. Die Messung erfolgte in einem auf 25 °C temperierten Durchsicht-Thermostat. Die Detektion der Durchflusszeit erfolgte automatisch mittels eines Viscoboy mit Lichtschranken. Die erhaltenen Messergebnisse sind im Kapitel 12.1.2 tabellarisch dargestellt.

Tabelle 3: Die verwendeten Ubbelohde-Viskosimeter mit den dazugehörigen Kapillardurchmessern  $\varnothing_i$  und den Kapillarkonstanten  $K$  sowie die vermessenen PVOH-Lösungen mit den Massenanteilen  $w_{PVOH}$ .

---

$w_{PVOH}$ [%]	Ubbelohde-Viskosimeter
5	Micro IIc mit $\varnothing_i = 0.95$ mm, $K = 0,3296$ mm <sup>2</sup> /s
7	III mit $\varnothing_i = 2.65$ mm, $K = 1,003$ mm <sup>2</sup> /s

---

### 7.12 Bestimmung der Ober- und Grenzflächenspannung

Die Ober- und Grenzflächenspannung wurde am Tensiometer K100 der Firma Krüss mit der Plattenmethode gemessen. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurden 40 mL der Probe in einer Glasschale vorgelegt. Der Messkörper - Platte aus angerautem Platin - wurde vor jeder Messung ausgeglüht und in das Tensiometer eingespannt.

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung wurde der Messkörper zunächst mit der Phase geringerer Dichte tariert. Für diese Messung wurden 45 mL der kontinuierlichen Phase verwendet. Im nächsten Schritt wurden 30 mL der schweren Phase vorgelegt und der Messkörper heruntergefahren, so dass er die Oberfläche berührte. Anschließend wurde mit der leichten Phase überschichtet und gemessen.

Die erhaltenen Messdaten sind im Kapitel 12.1.3 zusammengefasst.

### 7.13 Weitere analytische Methoden

#### *Infrarotspektroskopie*

Die IR-Messungen wurden am ATR-IR-Spektrometer der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Vor dem Vermessen der Polymerpartikel erfolgte eine Hintergrundmessung. Für die aufgenommenen Spektren wurde eine Basislinienkorrektur mit der Software Omnic 8.3.103 durchgeführt.

### *Lichtmikroskopie*

Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit dem inversen Lichtmikroskop der Firma Leica. Dazu wurden die Proben in Ethanol suspendiert und auf einem Objektträger aus Glas an der Luft getrocknet und vermessen.

### *Gravimetrische Dichtebestimmung von PVOH-Lösungen*

Es wurde jeweils 1 mL der frisch angesetzten wässrigen PVOH-Lösung bei Raumtemperatur (22,4 °C) auf einer Analysewaage gewogen. Aus fünf aufgenommenen Werten wurde ein Mittelwert gebildet und somit die Dichte  $\rho$  in Gramm/Milliliter nach der Gleichung (2) bestimmt:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

*Mit:*

$m$  = Masse in [g]

$V$  = Volumen in [L]

#### 7.14 Herstellung der Katalysatorproben

Die Katalysatorproben wurden vom Leibnitz-Institut für Katalyse hergestellt. Dazu wurden 0,5 g der funktionalisierten Polymerpartikel auf der Basis von GMA-co-EGDMA in einem 100 mL Erlenmeyerkolben in 25 mL destilliertem Wasser vorgelegt und mit zwei Tropfen Ethanol versetzt. Der Kolben wurde auf einem Schütteltisch platziert und bei 280 U/min wurden 8,65 mL (25 mg Pt) einer wässrigen Platinsalzlösung (71,4 mg/0,174 mmol  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu der Trägersuspension zugetropft. Die Platinsalzlösung wurde über eine Spritzenpumpe mit einer Förderrate von 3 mL/min dosiert. Die Suspension wurde für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt und anschließend wurde die farblose wässrige Phase vom polymeren Material abgetrennt. Das Trägermaterial wurde viermal mit jeweils 25 mL destilliertem Wasser gewaschen. Im nächsten Schritt wurde der abgeschiedene Pt-Precursor reduziert.

### *Reduktion im H<sub>2</sub>-Strom*

Die mit Pt-Salz beladenen Polymerpartikel wurden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die Partikel im Rohrofen behandelt: Gasstrom 5 mL/min Wasserstoff/20 mL/min Argon, Aufheizrate 25-180 °C/2,5 Stunden. Das polymere Material wurde 2 Stunden bei 180 °C ausgeheizt und anschließend 16 Stunden im Gasstrom abgekühlt.

### *Reduktion mit Natriumborhydrid*

Die mit dem Pt-Salz behandelten Polymerpartikel wurden in 25 mL destilliertem Wasser suspendiert. Zu der Suspension wurden unter Schütteln bei 280 U/min 4 mL einer frisch angesetzten NaBH<sub>4</sub>-Lösung (63 mg/2 mmol in 10 mL dest. H<sub>2</sub>O) mittels einer Spritzenpumpe zugetropft. Nachdem der Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt wurde, wurde die wässrige Phase abgetrennt und die Polymerpartikel viermal mit jeweils 25 mL destilliertem Wasser und einmal mit 25 mL Ethanol gewaschen. Die Katalysatorprobe wurde im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

### 8 Ergebnisse und Diskussion

#### 8.1 Effekte der Prozessparameter auf die Tropfen- und Partikelgröße

Das Verständnis des Mechanismus des Tropfenabrisses und der Tropfenbildung an der Spitze einer Kapillare einer *co-flow*-Geometrie, bei welcher die disperse Phase in eine koaxial fließende kontinuierliche Phase eingeleitet wird, ist von großer Bedeutung für viele Emulgierprozesse. Eine Änderung der Betriebsparameter wie Flussraten, Viskosität und Oberflächenspannung hat einen Einfluss auf den mittleren Durchmesser sowie die Größenverteilung der erzeugten Tropfen, die charakteristischen Größen für die Beschreibung der Qualität einer Emulsion. Die experimentellen Untersuchungen aus der Fachliteratur weisen noch viele Lücken auf und sind nicht auf alle mikrofluidischen Geometrien sowie Stoffsysteme übertragbar. [38]

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Tropfenbildung werden in den folgenden Kapiteln die Effekte der am meisten relevanten Prozessparameter untersucht. Es wird ein Zusammenhang zwischen den Flussraten der dispersen und der kontinuierlichen Phase sowie der Viskosität und Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase und der Tropfen- bzw. Partikelgröße festgestellt und diskutiert. Der Übergang vom *dripping* (Lösen der Tropfen an der Kanülenspitze) zum *jetting* (Bildung der Tropfen am Ende des Flüssigkeitsstrahls) wird mithilfe der dimensionslosen Kennzahlen beschrieben.

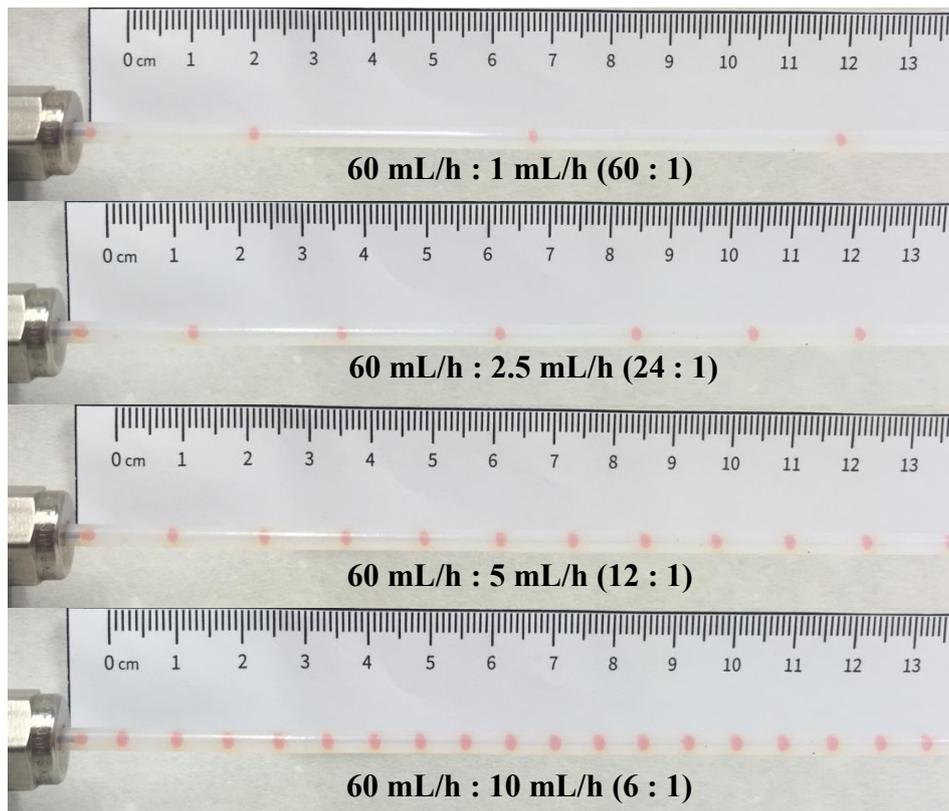
#### 8.2 Einfluss der Förderraten auf die Tropfenbildung

Vor dem Aufbau der Mikroanlage ist der Einfluss der Förderraten der dispersen und der kontinuierlichen Phasen auf die Tropfenbildung in einer *co-flow*- und *cross-flow*-Geometrie zu untersuchen. Dazu wird eine Edelstahl-T-Verschraubung für Rohraußendurchmesser von 3 mm der Firma Swagelok verwendet. Eine maßgefertigte Polytetrafluorethylen-Dichtung erlaubt das Anpassen der Kanüle in die Verschraubung und verhindert das Austreten der dispersen Phase aus dem Schlauch.

Die unterschiedlichen Geometrien des mikrofluidischen Systems sollen miteinander verglichen und eine für die Polymerisationsreaktion geeignete ausgewählt werden. Dabei soll darauf geachtet werden, dass ein kontinuierlicher Tropfenfluss mit einheitlichen, sphärischen Tropfen und moderaten Tropfenabständen erzeugt werden kann. Die Testläufe dienen dazu, die für die Reaktion geeigneten Förderraten der kontinuierlichen und der dispersen Phase zu ermitteln.

Mithilfe dieser Parameter wird ein besseres Verständnis für die Tropfenbildung entwickelt, was die Optimierung des mikrofluidischen Systems erleichtert. Dabei soll die Monodispersität der erzeugten Tropfen bezüglich ihrer Größe, die Tropfenform sowie der Tropfenabstand analysiert werden. Dazu werden während der Tropfengenerierung Kameraaufnahmen gemacht und die oben genannten Tropfeneigenschaften optisch untersucht. Als disperse Phase wird für eine bessere Visualisierung mit Paprikapulver gefärbtes Styrol und als kontinuierliche Trägerphase eine Polyvinylalkohol-Lösung (PVOH) mit dem Massenanteil von 5 % verwendet. Für die Bezeichnung des Außendurchmessers der Kanülen und Schläuche wird üblicherweise die aus dem englischsprachigen Raum stammende Maßeinheit *Gauge* verwendet. Zur Tropfengenerierung wird eine 26 G (*Gauge*) Kanüle mit 0,260 mm Innendurchmesser eingesetzt.

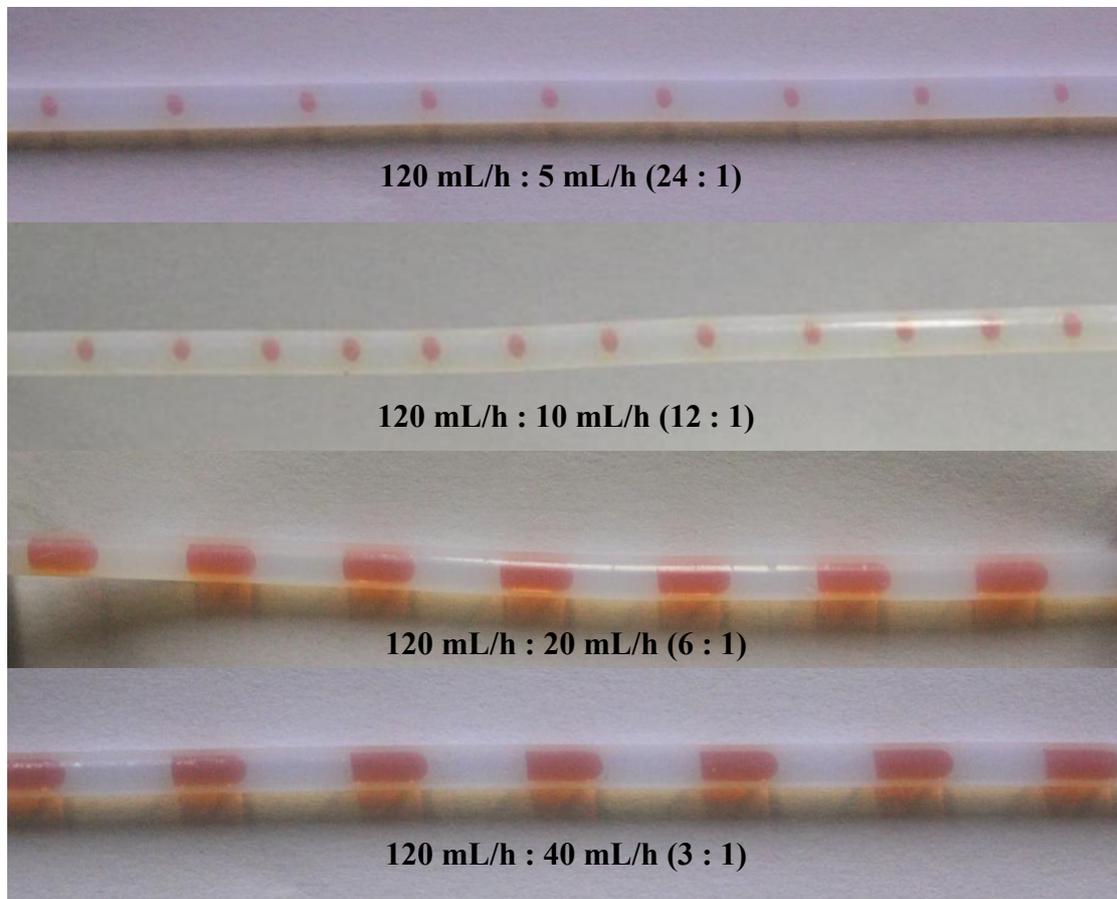
Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die Kamera-Aufnahmen der Tropfenbildung bei konstant gehaltener Förderrate der kontinuierlichen und steigender Förderrate der dispersen Phase. Sowohl für *co-flow*- als auch für *cross-flow*-Geometrie ist erkennbar, dass mit steigender Förderrate der dispersen Phase die Tropfengröße zu- und der Tropfenabstand abnimmt. Bei beiden Anordnungen kann für die gewählten Volumenströme ein konstanter Tropfenfluss eingestellt werden. Nach der ersten Begutachtung können innerhalb eines Testlaufs keine signifikanten Unterschiede in der Tropfenform erkannt werden, sodass von einer einheitlichen Tropfengröße ausgegangen werden kann.



**Abb. 13:** Kamera-Aufnahmen der Tropfenbildung mittels *co-flow*-Geometrie bei konstanter Förderrate der kontinuierlichen Phase von 60 mL/h und steigender Förderrate der dispersen Phase von 1-10 mL/h (Schlauch  $\varnothing_i = 2$  mm; disperse Phase: gefärbtes Styrol; kontinuierliche Phase: PVOH-Lösung mit  $w_{PVOH} = 5$  %).

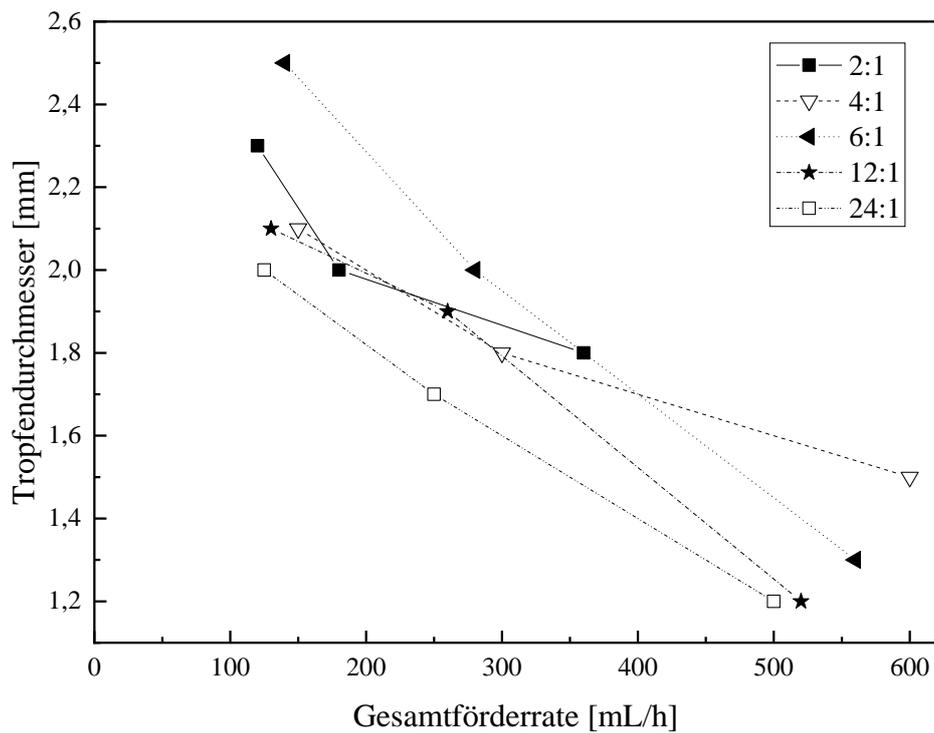
Beim Vergleich der Gesamtförderraten bei gleichen Verhältnissen der Volumenströme der dispersen und der kontinuierlichen Phase von 24:1 (Förderraten: 60 mL/h : 2.5 mL/h und 120 mL/h : 5 mL/h) und 12:1 (Förderraten: 60 mL/h : 5 mL/h und 120 mL/h : 10 mL/h) kann beobachtet werden, dass die Verdopplung der Gesamtförderrate keinen wesentlichen Einfluss auf die Tropfengröße bewirkt. Mit dem größer werdenden Gesamtvolumenstrom verringert sich lediglich der Tropfenabstand. Für das Verhältnis von 6:1 (Förderraten: 60 mL/h : 10 mL/h und 120 mL/h : 20 mL/h) wird eine deutliche Abweichung in der Tropfenform und -größe beobachtet, wobei die mit der *cross-flow*-Geometrie erzeugten Tropfen in ihrer Form einer Geschoßkugel ähneln und somit keine sphärische Form mehr besitzen. Daraus lässt sich schließen, dass mittels der *cross-flow*-Anordnung bei einer Gesamtförderrate oberhalb von 140 mL/h keine sphärischen Tropfen generiert werden. Bei weiterer Erhöhung der

Gesamtförderrate auf 160 mL/h (Förderraten: 120 mL/h : 40 mL/h) wird diese Annahme bestätigt.



**Abb. 14:** Kamera-Aufnahmen der Tropfenbildung mittels *cross-flow*-Geometrie bei konstanter Förderrate der kontinuierlichen Phase von 120 mL/h und steigender Förderrate der dispersen Phase von 5-40 mL/h (Schlauch  $\varnothing_i = 2$  mm, disperse Phase: gefärbtes Styrol, kontinuierliche Phase: PVOH-Lösung mit  $w_{PVOH} = 5$  %).

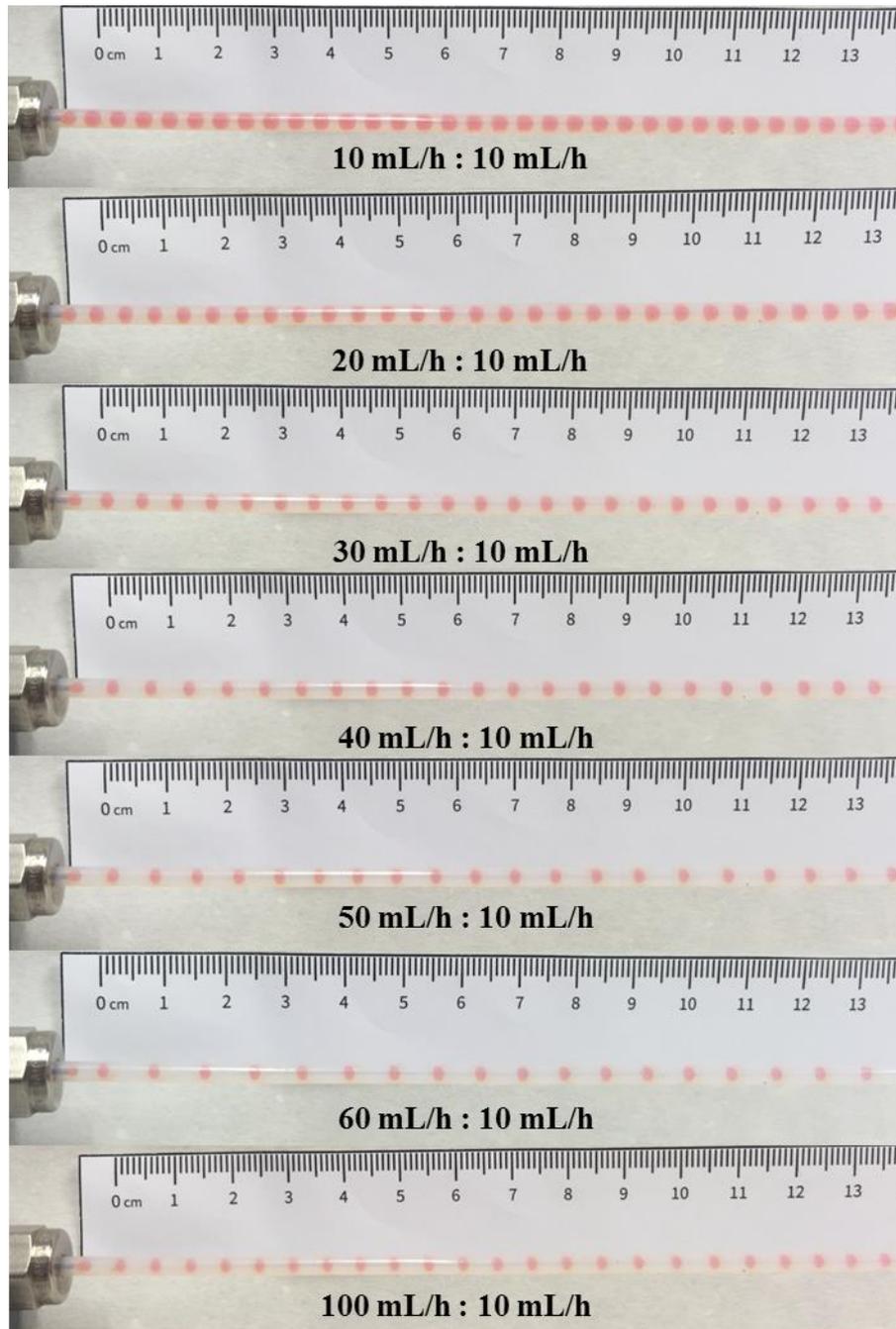
Zur Verdeutlichung des Einflusses der Gesamtförderrate auf den Tropfenabriss und somit auch auf die Tropfengröße werden die Tropfen bei konstant bleibenden Verhältnissen der Volumenströme der dispersen und der kontinuierlichen Phase gemessen und die Werte gegen die Gesamtförderrate aufgetragen (siehe Abb. 15). Die Testläufe werden in einer *cross-flow*-Geometrie mit einer 26 G Kanüle durchgeführt.



**Abb. 15:** Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der Gesamtförderrate bei konstantem Verhältnis der kontinuierlichen zu dispersen Phase.

Dabei werden die kontinuierliche und die disperse Phase mit den Verhältnissen von 2:1, 4:1, 6:1, 12:1 und 24:1 zueinander gefördert. Bei gleichbleibendem Verhältnis der kontinuierlichen zur dispersen Phase entstehen bei zunehmender Gesamtförderrate kleinere Tropfen. Dieser Zusammenhang kann für alle gewählten Verhältnisse gezeigt werden.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Förderraten der kontinuierlichen Phase zu untersuchen, werden in einer *co-flow*-Geometrie Tropfen erzeugt, wobei die Förderrate der dispersen Phase konstant bei 10 mL/h gehalten und die Förderrate der kontinuierlichen Phase von 10 mL/h bis 100 mL/h variiert wird (siehe Abb. 16).



**Abb. 16:** Kamera-Aufnahmen der Tropfenbildung mittels *co-flow*-Geometrie bei konstanter Förderrate der dispersen Phase  $Q_d$  von 10 mL/h und steigender Förderrate der kontinuierlichen Phase  $Q_k$  von 10-100 mL/h (Schlauch  $\varnothing_i = 2$  mm; disperse Phase: gefärbtes Styrol; kontinuierliche Phase: PVOH-Lösung mit  $w_{PVOH} = 5$  %).

Auch hier kann für jedes Verhältnis der Förderraten ein konstanter Fluss mit einheitlichen, sphärischen Tropfen generiert werden. Es kann gezeigt werden, dass mit steigender Geschwindigkeit der Trägerphase die Tropfengrößen kleiner werden.

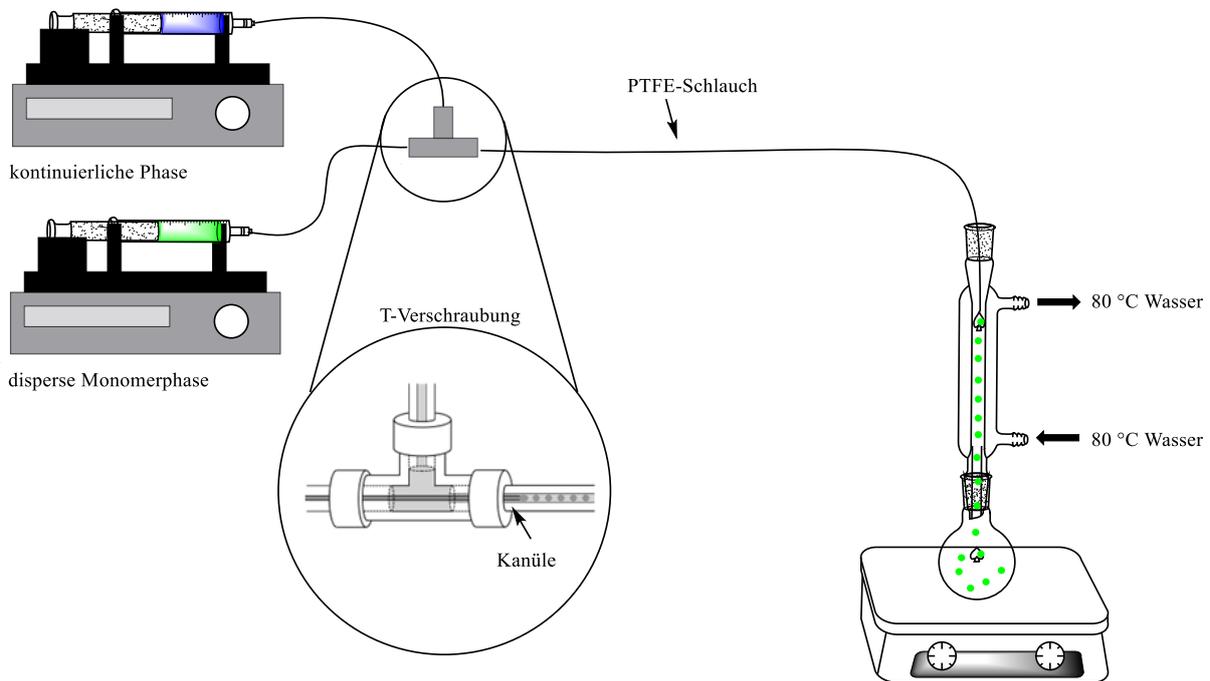
Aus den Ergebnissen der Testläufe ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den Volumenströmen der kontinuierlichen und der dispersen Phase und der Tropfengröße. Bei konstanter Förderrate der dispersen Phase führt eine Vergrößerung der Förderrate der kontinuierlichen Phase zur Bildung kleinerer Tropfen. Der Einfluss der Förderraten der Fluide auf die Tropfenbildung wird in den Kapiteln 8.4 und 8.4.1 erläutert. Mit der *co-flow*-Geometrie kann bereits nach wenigen Sekunden Förderdauer ein konstanter Tropfenfluss generiert werden. Die *cross-flow*-Anordnung erweist sich als störungsanfällig und liefert erst nach einer längeren Laufzeit einen Fluss mit einheitlichen Tropfengrößen. Somit wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit der *co-flow*-Geometrie gearbeitet.

### 8.3 Konzeption eines geeigneten mikrofluidischen Bauteils

Die in dieser Arbeit verwendete mikroreaktionstechnische Versuchsanlage ist im Laufe der Promotionsarbeit konzipiert und aufgebaut. Basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Tests wurde beschlossen, für die Polymerisationsversuche in der Mikroanlage die weniger empfindliche *co-flow*-Geometrie zu wählen. Diese liefert unter anderem bei moderaten Förderraten von 60 mL/h für die kontinuierliche und 1-5 mL/h für die disperse Phase einheitliche, sphärische Tropfen mit ausreichend großen Tropfenabständen, was das Zusammenlaufen der Tropfen im Schlauch verhindern soll.

Die Förderraten der Monomerphase und der kontinuierlichen Trägerphase werden mit Hilfe von Spritzenpumpen eingestellt und können im Laufe der Versuche ohne großen Aufwand variiert werden. Aufgrund der Eigenschaften wie gute Temperaturbeständigkeit, Transparenz und geringe Adhäsion wird PTFE als Material für die Dichtung und den Dosierschlauch ausgewählt. Mithilfe einer Edelstahlkanüle wird die die Monomermischung enthaltende, disperse Phase in die kontinuierliche Phase über einen PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einem Außendurchmesser von 3 mm in eine *co-flow*-Geometrie eingeleitet. Dazu wird die Kanüle in eine Edelstahl-T-Verschraubung mittels einer maßgefertigten PTFE-Dichtung auslaufsicher eingepasst. Die entstandenen Monomertropfen werden im mit der kontinuierlichen Phase gefüllten Reaktionskolben aufgefangen und bei 80°C

polymerisiert. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in der Abbildung 17 zu sehen.

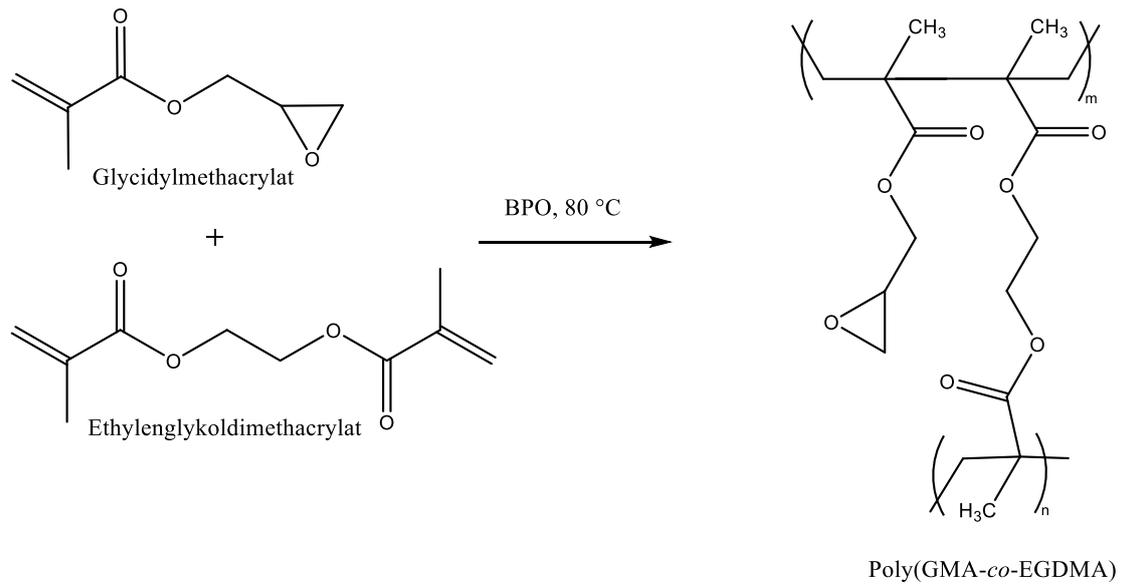


**Abb. 17:** Aufgebaute Polymerisationsanlage mit einem mikrofluidischen Bauteil und der *co-flow*-Geometrie.

*Zusammensetzung der dispersen und der kontinuierlichen Phase*

Die bei den Polymerisationsversuchen verwendete disperse Phase enthält eine Monomermischung aus Glycidylmethacrylat (GMA) und Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA). EGDMA besitzt zwei endständige funktionelle Gruppen, die Acrylgruppen, und folglich auch vernetzende Eigenschaften. Das Vorhandensein der Epoxidgruppe im GMA erlaubt nach der Umsetzung der Polymerpartikel mit Natriumazid das Durchführen der Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren-Cycloaddition und somit das Einführen von katalytisch aktiven Zentren wie z.B. einer Aminogruppe in das Copolymer. Als kontinuierliche Trägerphase dient eine wässrige Lösung des Polyvinylalkohols Mowiol® 18-88.

Die Polymerisationsreaktion verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation und wird mithilfe des Initiators Dibenzoylperoxid (BPO,  $w_{BPO} = 2\%$ ) bei 80 °C gestartet (siehe Abb. 18).



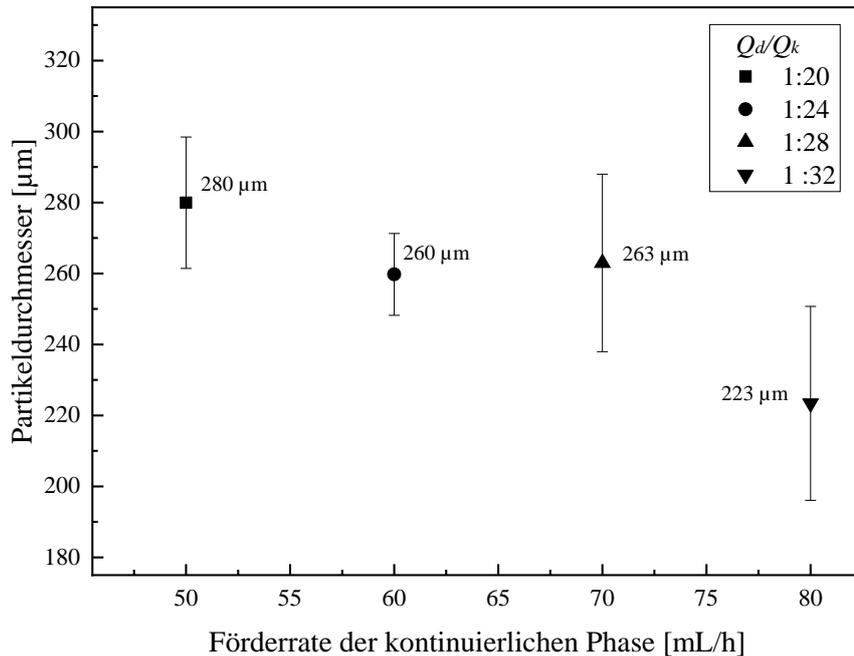
**Abb. 18:** Schema der Polymerisationsreaktion von GMA und EGDMA.

#### 8.4 Rolle der dimensionslosen Kennzahlen

Die Größe und die Form der gebildeten Monomertropfen und folglich der daraus entstandenen Polymerpartikel sind von den Reaktionsparametern wie Flussraten, Viskosität und Oberflächenspannung der kontinuierlichen und der dispersen Phasen sowie von den charakteristischen Maßen des mikrofluidischen Systems abhängig.<sup>[76]</sup>

In den folgenden Abschnitten werden die Einflüsse der oben genannten Reaktionsparameter auf die Partikelgrößen für das konstruierte mikrofluidische System genauer untersucht.

Durch die Variation der Förderrate der kontinuierlichen Phase bei konstant bleibender Flussrate der dispersen Phase wird der Einfluss auf die resultierenden Partikelgrößen ermittelt. Die Zusammensetzungen der kontinuierlichen ( $w_{PVOH} = 5\%$ ) und der dispersen ( $w_{GMA} = 15\%/w_{EGDMA} = 35\%$ ) Phase werden dabei konstant gehalten.



**Abb. 19:** Darstellung der Änderung des Partikeldurchmessers mit steigender Förderrate der kontinuierlichen Phase ( $Q_k$ ) bei konstanter Förderrate der dispersen Phase ( $Q_d$ ) von 2.5 mL/h.

Aus Abbildung 19 lässt sich eine Abnahme des Partikeldurchmessers mit steigender Förderrate der kontinuierlichen Trägerphase  $Q_k$  bei konstant gehaltener Förderrate der Monomerphase  $Q_d$  erkennen. Für die größeren Förderraten  $Q_k$  von 70 mL/h und 80 mL/h zeigen die Partikeldurchmesser der erhaltenen Polymere eine deutliche Streuung der Werte um den Mittelwert. Ähnliches wird in einem geringeren Ausmaß für  $Q_k$  von 50 mL/h und 60 mL/h beobachtet. Im Experiment wird festgestellt, dass während des Emulgierens bei einer  $Q_k$  von 70 mL/h und 80 mL/h die disperse Phase von der Strömung der kontinuierlichen Phase so lange mitgeführt wird, bis es zum Tropfenabriss am Ende des entstandenen Flüssigkeitsstrahls kommt. Das Verhalten, bei dem die Tropfenbildung durch den Strahlzerfall und nicht durch die Ablösung an der Kanülenspitze (*dripping*) stattfindet, wird als *jetting* bezeichnet. Dieses Phänomen ist von CRAMER et al. 2004 als ein wichtiger Prozessparameter identifiziert und untersucht. Dabei spielt das Verhältnis der Grenzflächenkräfte und der inerten, viskosen Scherkräfte, welche mithilfe der dimensionslosen Kapillarzahl (*Ca*-Zahl) und der WEBER-Zahl (*We*-Zahl) beschrieben werden, eine entscheidende Rolle beim Tropfenabriss.

### 8.4.1 Übergang vom *dripping* zum *jetting*

Der Mechanismus der Tropfenbildung ändert sich mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Dabei entstehen die Monomertropfen nicht durch das Abtropfen unmittelbar am Kapillarenende (*dripping*), sondern durch die Zerteilung des vor der Tropfenablösung ausgebildeten Flüssigkeitsstrahls (*jetting*). Die analytische Betrachtung des Strahlzerfalls erfolgte bereits 1878 von RAYLEIGH. Die Art des Zerfalls ist dabei nicht nur von der Strahlgeschwindigkeit, sondern auch von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten wie der Oberflächenspannung und der Zähigkeit abhängig. Im durchgeführten Versuch wird beobachtet, dass sich mit steigender Fließgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase aus der dispersen Monomerphase ein zylindrischer Strahl ausbildet, welcher aufgrund von Plateau-Rayleigh-Instabilität in Tropfen zerfällt. Der Strahl ist bestrebt abhängig von der Grenzflächenspannung und der Viskosität der dispersen und der kontinuierlichen Phase seine Oberfläche zu reduzieren. Es kommt folglich an der Grenzfläche des Strahls zu Wellenbildung. Dabei handelt es sich um Krümmungen der Oberfläche in axialer Richtung, die durch kleine Störeinflüsse wie z.B. Vibrationen angeregt werden. Durch unterschiedliche Strahldurchmesser entstehen Druckdifferenzen an der Strahlgrenzfläche. Werden die Druckschwankungen nicht durch die Viskosität ausgeglichen, kommt es zu einer Verstärkung der Wellenamplitude, bis der Strahl in Tropfen zerteilt wird. Dieser Tropfenzerfallsmechanismus wird als Rayleigh-Strahlzerfall oder *jetting* bezeichnet. <sup>[77][78][30]</sup>

Bei dem Tropfenbildungsmechanismus in einem mikrofluidischen System und insbesondere dem Übergang vom *dripping*- zum *jetting*-Modus spielt das Gleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung und der viskosen Kräfte der koaxial strömenden Fluide eine entscheidende Rolle. Dieses wird mithilfe der dimensionslosen Kennzahlen ausgedrückt. Eine der wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen für die Beschreibung der Tropfenbildung bei einer koaxialen Anströmung ist die Kapillarzahl (*Ca*-Zahl). Der mathematische Zusammenhang ist in der Gleichung 3 dargestellt. Die *Ca*-Zahl kann dabei durch das Verhältnis von WEBER-Zahl (*We*-Zahl) zu REYNOLDS-Zahl (*Re*-Zahl) formuliert werden und ist eine Funktion der dynamischen Viskosität  $\eta$  [Pa·s], der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase  $u_k$  [m/s] und der Grenzflächenspannung  $\sigma_{kd}$  [N/m].

$$Ca = \frac{We}{Re} = \frac{\eta \cdot u_k}{\sigma_{kd}} \quad (3)$$

Die  $Ca$ -Zahl spiegelt das Verhältnis von Schubspannung bzw. Reibung zu Grenzflächenspannung wider und beträgt in der Regel für mikrofluidische Apparaturen  $10^{-3}$ -10. Dabei gilt: Je höher die Kapillarzahl, desto kleiner sind die gebildeten Tropfen. Mathematisch ist die  $Ca$ -Zahl direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit der Fluide. Bei konstant bleibenden Werten der dynamischen Viskosität und der Oberflächenspannung führt die Vergrößerung der Fließrate zu einer größeren  $Ca$ -Zahl und folglich zu kleineren Tropfen und Partikeln. Für die durchgeführte Testreihe kann dieser Zusammenhang bestätigt werden. Mit steigender Förderrate der kontinuierlichen Phase von 50 mL/h auf 80 mL/h sinkt die mittlere Partikelgröße von 280  $\mu\text{m}$  auf 223  $\mu\text{m}$ .

Zur Berechnung der  $Ca$ -Zahl wird gravimetrisch die Dichte  $\rho$  und mithilfe des Mikro-Ubbelohde-Viskosimeters die kinematische Viskosität  $\nu$  der PVOH-Trägerphase bestimmt. Aus dem Produkt dieser Größen ergibt sich die dynamische Viskosität  $\eta$ . Die Grenzflächenspannung  $\sigma_{kd}$  wurde am Tensiometer bestimmt. Die berechneten  $Ca$ -Zahlen sind in den Übersichtstabellen 4 und 5 dargestellt.

Für den Zerfall des Flüssigkeitsstrahls ist die WEBER-Zahl die charakteristische Größe. Die WEBER-Zahl der dispersen Phase gibt das Verhältnis der Trägheitskraft zur Oberflächenkraft an und kann anhand der Gleichung 4 beschrieben werden. Die  $We$ -Zahl berechnet sich aus der Fluidichte  $\rho$ , der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase  $u_k$ , der charakteristischen Länge  $l$ , in diesem Fall dem Innendurchmesser der Kapillare, und der Grenzflächenspannung  $\sigma_{kd}$ .

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\rho \cdot u_k^2 \cdot l}{\sigma_{kd}} \quad (4)$$

Für sehr kleine Werte der  $Ca$ -Zahl bei zunehmendem Einfluss der Trägheitskräfte ist die WEBER-Zahl eine wichtige Größe, um das Verhalten des Strahlzerfalls bei z.B. auftretendem *jetting* zu beschreiben. Bei kleinen  $We$ -Zahlen im Bereich von  $10^{-3} < We < 1$  überwiegt physikalisch die Oberflächenkraft und drängt das System in den *dripping*-Modus. Bei großen  $We$ -Zahlen von  $10^{-1} < We < 10^3$  dominieren hingegen die Trägheitskräfte und sind folglich für *jetting* verantwortlich.

In dem Versuch wurde beobachtet, dass *jetting* bereits bei einem Anstieg der Förderrate der kontinuierlichen Phase auf 70 mL/h und einer  $We$ -Zahl von  $1,209 \cdot 10^{-1}$  aufgetreten ist.

Definitionsgemäß ist die  $We$ -Zahl proportional zum Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit, sodass *jetting* bei der Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der Fluide zu erwarten ist.

Der Übergang vom *dripping*- zum *jetting*-Modus für koaxiale Anströmung lässt sich nach UTADA über die  $Ca$ -Zahl der äußeren kontinuierlichen ( $Ca_k$ ) und die  $We$ -Zahl ( $We_d$ ) der inneren dispersen Phase beschreiben. Bei kleinen Werten von  $Ca_k$  und  $We_d$  tritt *dripping* auf, der Übergang vom Zertropfen zur Strahlbildung findet statt, wenn die Summe von  $Ca_k$  und  $We_d$  annähernd 1 beträgt. <sup>[79][80][81]</sup>

Eine weitere grundlegende dimensionslose Zahl, welche das Verhältnis der Trägheitskräfte zu viskosen Scherkräften einer Flüssigkeit erfasst, ist die REYNOLDS-Zahl ( $Re$ -Zahl).

$$Re = \frac{u_k \cdot l \cdot \rho}{\eta} = \frac{u_k \cdot l}{\nu} \quad (5)$$

Mithilfe der  $Re$ -Zahl wird das Strömungsregime abhängig von der verwendeten Geometrie, der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Trägerphase  $u_k$ , dem Kapillardurchmesser  $l$ , sowie den physikalischen Eigenschaften der Fluide, der Dichte  $\rho$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$ , beschrieben. Dabei wird in zwei Strömungsbereiche unterteilt: den laminaren und den turbulenten Strömungsbereich. In mikrofluidischen Systemen herrscht fast ausschließlich eine laminare Strömung mit sehr kleinen Werten der  $Re$ -Zahl von  $Re < 10$  vor. Hierbei wird die Strömung durch die Scherkräfte dominiert, so dass die Fluide in Schichten ohne Verwirbelung oder Durchmischung fließen. <sup>[82]</sup> Die berechneten  $Re$ -Zahlen für die durchgeführten Versuche entsprechen dem laminaren Strömungsverhalten (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5).

Tabelle 4: Übersicht der berechneten dimensionslosen Kennzahlen der kontinuierlichen Phase mit einem PVOH-Massenanteil von 5 % in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase  $u_k$  (mit  $\rho = 0,9862 \text{ g/cm}^3$ ,  $\nu = 22,14 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $\eta = 21,834 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\sigma_{kd} = 4,7 \text{ mN/m}$ ). Eine exemplarische Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen ist im Kapitel 12.3 dargestellt.

$Q_k$ [mL/h]	$u_k$ [m/s]	<i>Ca</i> -Zahl	<i>We</i> -Zahl	<i>Re</i> -Zahl
50	0,018	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,813
60	0,022	$1,022 \cdot 10^{-1}$	$1,016 \cdot 10^{-1}$	0,994
70	0,024	$1,115 \cdot 10^{-1}$	$1,209 \cdot 10^{-1}$	1,084
80	0,028	$1,301 \cdot 10^{-1}$	$1,645 \cdot 10^{-1}$	1,265

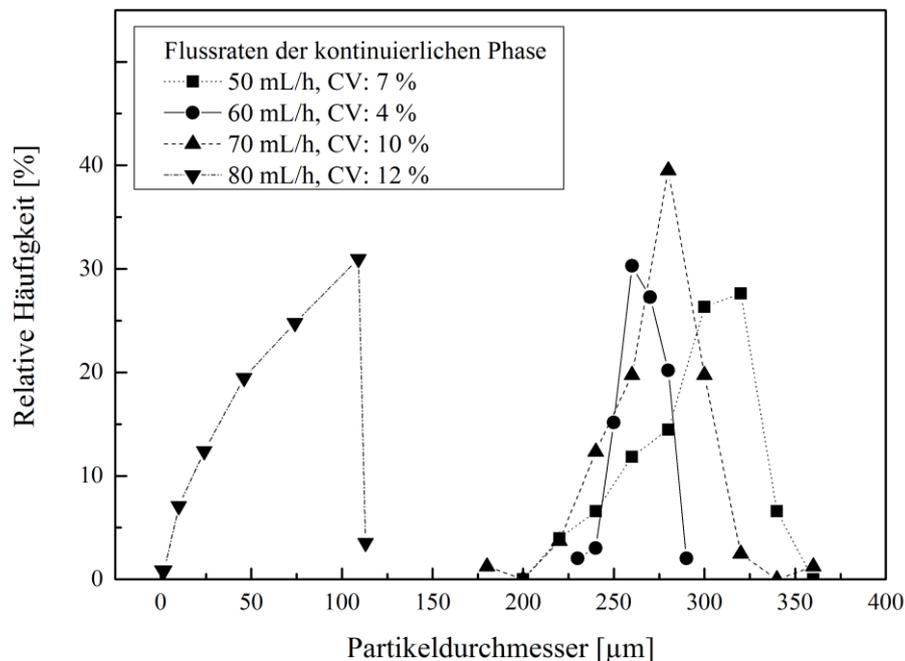
Tabelle 5: Übersicht der berechneten dimensionslosen Kennzahlen der kontinuierlichen Phase bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase  $u_k$  von 0,022 m/s mit verschiedenen Massenanteilen  $w_{PVOH}$  und  $w_{SDS}$  in Abhängigkeit von der Viskosität der kontinuierlichen Phase  $\nu_k$  und der Grenzflächenspannung  $\sigma_{kd}$ . Die Messdaten zu der Viskosität und der Grenzflächenspannung sind in den Kapiteln 12.1.2 und 12.1.3 zusammengefasst.

$w_{PVOH}/w_{SDS}$	<i>Ca</i> -Zahl	<i>We</i> -Zahl	<i>Re</i> -Zahl
5 %/-	$1,022 \cdot 10^{-1}$	$1,016 \cdot 10^{-1}$	0,994
7 %/-	$2,25 \cdot 10^{-1}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$	0,279
5 %/0,25 %	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$8,95 \cdot 10^{-2}$	1,444
5 %/3 %	$7,14 \cdot 10^{-1}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,164

Mit den dimensionslosen Zahlen kann somit das Strömungsverhalten der Fluide vorhergesagt und beeinflusst werden. Zur Verringerung der Instabilitäten in einem zweiphasigen mikrofluidischen System bei einer coaxialen Anströmung können z.B. über das Verhältnis der

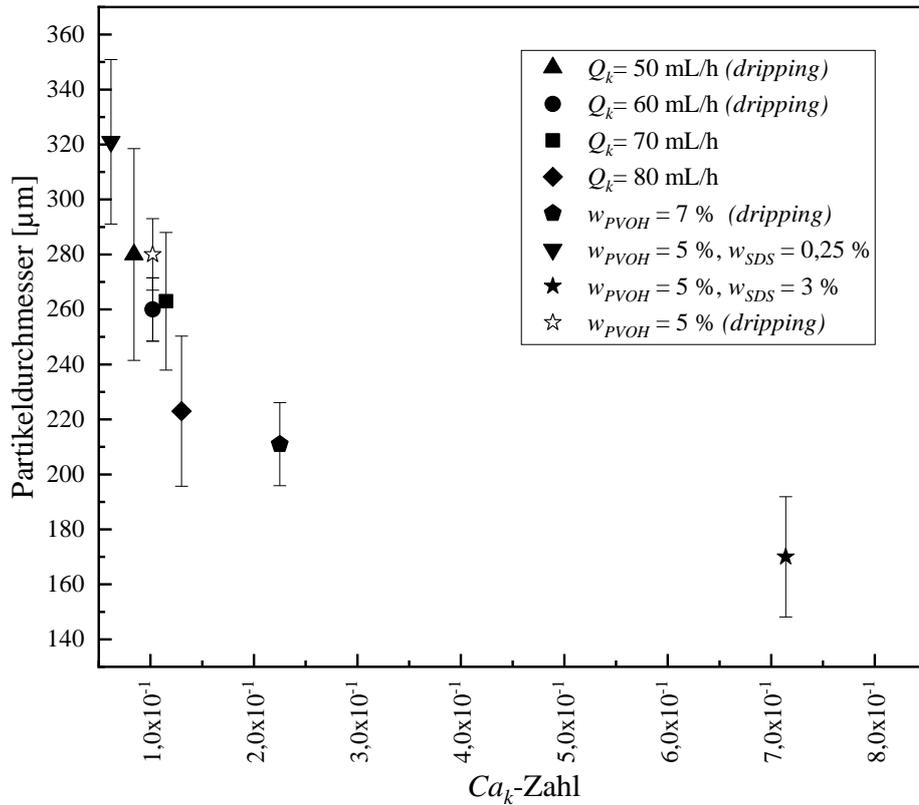
Viskositäten der beiden Fluide zur Oberflächenspannung die Kapillarzahlen vergrößert werden, sodass sich ein stabiler Flüssigkeitsstrahl ausbildet.

Der Durchmesser der Monomertropfen, die durch die Tropfenablösung am Ende des Flüssigkeitsstrahls entstanden sind, ist in der Regel etwas geringer als der Durchmesser der unmittelbar am Kanülenausgang gebildeten Tropfen. Im Laufe des Emulgierversuchs wird für die im *jetting*-Modus erzeugten Tropfen die Bildung kleinerer Satellitentropfen beobachtet, die zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung mit Variationskoeffizienten größer 10 % geführt hat. Die dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen sowie die dazugehörigen relativen Standardabweichungen sind in Abbildung 20 dargestellt.



**Abb. 20:** Darstellung der Partikelgrößenverteilung der bei unterschiedlichen Förderraten der kontinuierlichen Phase ( $w_{PVOH} = 5\%$ ) erhaltenen GMA-co-EGDMA-Polymerpartikel (CV = engl.: *coefficient of variation*, Variationskoeffizient).

Um den Einfluss der viskosen Kräfte und der Oberflächenspannung auf die Partikelbildung sowie den Übergang zwischen *jetting* und *dripping* zu charakterisieren, werden die Partikeldurchmesser als Funktion der Kapillarzahl  $Ca_k$  der kontinuierlichen Phase aufgetragen (siehe Abb. 21).



**Abb. 21:** Änderung der Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Kapillarzahl  $Ca_k$  bei den Förderraten der kontinuierlichen Phase  $Q_k$  von 50, 60, 70 und 80 mL/h und einem konstant gehaltenen PVOH-Massenanteil von 5 % sowie bei der Variation der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase mit  $w_{PVOH} = 5\%$ ,  $w_{PVOH} = 7\%$ ,  $w_{PVOH}/w_{SDS} = 5\%/0,25\%$ ,  $w_{PVOH}/w_{SDS} = 5\%/3\%$  und einer konstanten Förderrate  $Q_k$  von 60 mL/h. Die Förderrate der dispersen Phase  $Q_d$  beträgt bei allen Versuchen 2 mL/h. In der Auftragung sind die Partikel, die im *dripping*-Modus entstanden sind, markiert.

Während der Tropfengenerierung in der mikrofluidischen Anlage wird beobachtet, dass die Änderung der Förderrate der kontinuierlichen Phase die Tropfendurchmesser sowie den Übergang vom *dripping*- in den *jetting*-Modus beeinflusst. Dabei ist der Tropfen zwei konkurrierenden Kräften ausgesetzt: Der viskose Widerstand der kontinuierlichen Phase treibt ihn stromabwärts, während die Oberflächenspannung den Tropfen an der Kanülenspitze festhält. Mit dem Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase wird der Mechanismus des Tropfenabrisses an der Kanülenspitze durch die Scherkräfte dominiert, der

Einfluss der Oberflächenkräfte wird geringer. Dies führt zu größeren Werten der Kapillanzahl  $Ca_k$  und folglich zu kleineren Partikeldurchmessern. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse bestätigen die theoretische Annahme. Dabei wird die Kapillanzahl  $Ca_k$  im Bereich von  $0,6 \cdot 10^{-1} \leq Ca_k \leq 7,1 \cdot 10^{-1}$  variiert und eine Abnahme der Partikeldurchmesser mit der größer werdenden Kapillanzahl  $Ca_k$  beobachtet (siehe Abb. 21). Es ist anzumerken, dass eine Veränderung der Kapillanzahl innerhalb der Wertebereiche von  $0,8 \cdot 10^{-1} \leq Ca_k \leq 1,2 \cdot 10^{-1}$  und  $1,3 \cdot 10^{-1} \leq Ca_k \leq 2,3 \cdot 10^{-1}$  die Änderung der Partikeldurchmesser nur geringfügig beeinflusst. Innerhalb dieser Bereiche wirken die Oberflächenkräfte der entstehenden Tropfen der Vergrößerung der Scherspannung in etwa gleichem Maße entgegen. In einer numerischen Simulation zeigt DE MENECH et al. ein ähnliches Ergebnis für kleine Werte der Kapillanzahl im Bereich von  $10^{-2}$ .<sup>[83]</sup> Die bei den Förderraten der kontinuierlichen Phase  $Q_k$  von 50 und 60 mL/h erzeugten Tropfen werden durch das Abtropfen an der Kanülenspitze im *dripping*-Modus gebildet. Wird die Kapillanzahl weiter erhöht, verändert sich der Mechanismus des Tropfenzerfalls. Bei den Förderraten der kontinuierlichen Phase von 70 mL/h und 80 mL/h und den dazugehörigen Kapillanzahlen von  $1,1 \cdot 10^{-1}$  und  $1,2 \cdot 10^{-1}$  wird die kritische Scherspannung erreicht und es bildet sich ein Strahl aus. Die Tropfen entstehen dabei am Ende des zylindrischen Strahls im *jetting*-Regime. In diesem Regime wird die Tropfenbildung von dem viskosen Widerstand der äußeren kontinuierlichen Phase angetrieben. In diesem Bereich wird das Aufbrechen der Tropfen hauptsächlich durch die Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase gesteuert, die Oberflächenspannung und die Viskosität der dispersen Phase spielen eine untergeordnete Rolle. Dies kann in mikrofluidischen Systemen bei kleineren Werten der Kapillanzahl im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[84]</sup> Der Durchmesser der gebildeten Tropfen ist in der Regel geringfügig größer als der Durchmesser des gebildeten Strahls. Während der Tropfenbildung im *jetting*-Modus entstehen kleinere Satellitotropfen, die zu einer starken Streuung der mittleren Partikeldurchmesser mit Variationskoeffizienten über 10 % führen. Die Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase durch die Veränderung des PVOH-Massenteils von 5 % auf 7 % resultiert in einem deutlichen Anstieg der Kapillanzahl von  $1,0 \cdot 10^{-1}$  auf  $2,3 \cdot 10^{-1}$ . Die Förderate  $Q_k$  liegt im *dripping*-Bereich und beträgt 60 mL/h. Die Tropfenbildung findet dabei im stabilen *dripping*-Modus statt. Die Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase erhöht die Scherspannung auf die innere disperse Phase und führt zu kleineren Partikeldurchmessern mit Variationskoeffizienten unter 4 %. Neben der Förderate  $Q_k$  übt die Änderung der Oberflächenspannung  $\sigma_k$  der kontinuierlichen Phase ebenfalls einen

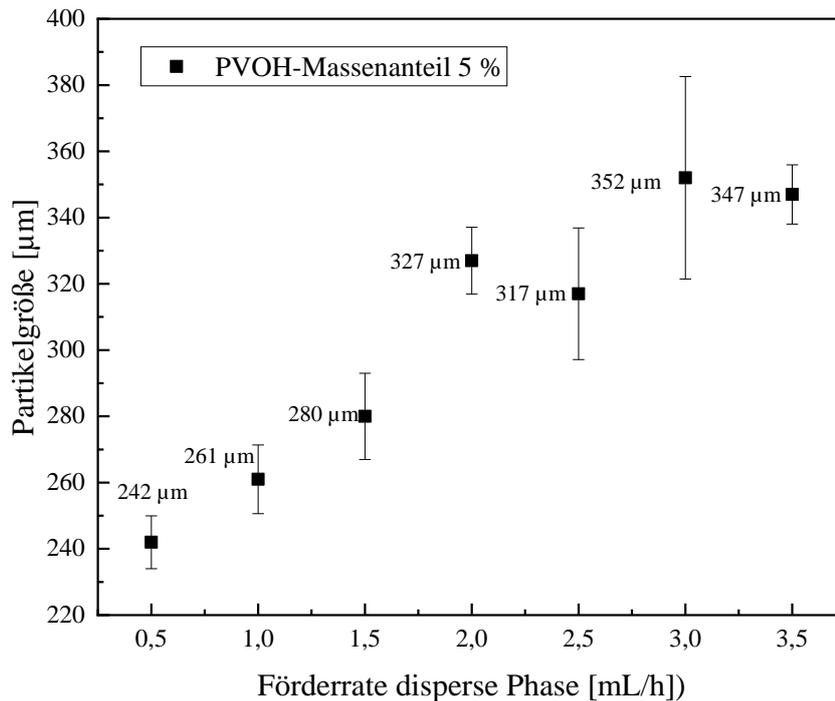
Einfluss auf die Tropfenbildung aus. Dabei hat die Zugabe des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat zu der kontinuierlichen Phase ( $w_{PVOH}/w_{SDS} = 5\%/3\%$ ) neben der Abnahme der Oberflächenspannung auch eine starke Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase und schließlich eine hohe Kapillarzahl  $Ca_k$  von  $7,1 \cdot 10^{-1}$  zur Folge. In diesem Fall hat die Erhöhung der Viskosität einen stärkeren Einfluss auf die Tropfenbildung als die Verringerung der Oberflächenspannung und führt, wie erwartet, zu kleineren Partikeln mit dem mittleren Durchmesser von  $170 \mu\text{m}$ . Wird die Zugabe von Natriumdodecylsulfat auf  $0,25\%$  der Massenanteile der kontinuierlichen Phase reduziert, führt dies nur zu einer geringfügigen Änderung der Viskosität der äußeren Phase. Die entsprechende Kapillarzahl beträgt  $0,6 \cdot 10^{-1}$ . Die Verringerung der Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase begünstigt die Bildung größerer Tropfen. Die dabei erhaltenen Partikel weisen einen mittleren Durchmesser von  $321 \mu\text{m}$  auf. Die Tropfenbildung findet in beiden Fällen jedoch im instabilen *jetting*-Regime statt, was zu einer breiten Verteilung der Partikeldurchmesser mit Variationskoeffizienten über  $12\%$  führt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im konstruierten mikrofluidischen Bauteil bei den Kapillarzahlen im Bereich von  $0,8 \cdot 10^{-1} \leq Ca_k \leq 1,0 \cdot 10^{-1}$  die Tropfen an der Kanülenspitze im *dripping*-Modus entstehen. Dies entspricht einer Förderate der kontinuierlichen Phase  $Q_k$  von  $50$  und  $60 \text{ mL/h}$  und dem PVOH-Massenanteil von  $5\%$ . Die entstandenen Partikel zeigen dabei bei  $Q_k$  von  $60 \text{ mL/h}$  die geringste Streuung der mittleren Durchmesser mit Variationskoeffizienten unter  $4\%$ . Für die Werte der Kapillarzahl von  $1,2 \cdot 10^{-1} \leq Ca_k \leq 1,3 \cdot 10^{-1}$  findet aufgrund der Erhöhung der Förderrate und folglich der wirkenden Scherkräfte der kontinuierlichen Phase der Übergang zum *jetting* statt. Steigt die Kapillarzahl hingegen weiter aufgrund der Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase bei gleichbleibender Förderrate  $Q_k$  von  $60 \text{ mL/h}$  auf den Wert von  $2,3 \cdot 10^{-1}$  an, führt dies zum *dripping*-Modus mit kleineren Polymerpartikeln und Variationskoeffizienten unter  $4\%$ . Die durch den Anstieg der Viskosität hervorgerufene Zunahme der Scherkräfte der kontinuierlichen Phase leistet somit im Vergleich zur Erhöhung der Förderrate  $Q_k$  einen höheren Beitrag zur stabilen Tropfengenerierung im *dripping*-Modus. Für das konstruierte mikrofluidische System werden bei den Förderraten  $Q_k$  von  $60 \text{ mL/h}$  und  $Q_d$  von  $2 \text{ mL/h}$  sowie dem PVOH-Massenanteil von  $5\%$  und  $7\%$  Polymerpartikel mit der geringsten Streuung der mittleren Partikeldurchmesser erhalten. Diese Erkenntnisse werden bei der Partikelsynthese berücksichtigt.

### 8.4.2 Einfluss der Viskosität der kontinuierlichen Phase

Neben den Strömungsgeschwindigkeiten der Fluide spielt auch die Viskosität eine wesentliche Rolle bei der Synthese der Polymerpartikel in einem mikrofluidischen Bauteil.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Viskosität der Trägerphase sowie der Förderrate der dispersen Phase untersucht und diskutiert. Die eingesetzte wässrige Polyvinylalkohol-Lösung findet bei den Polymerisationsreaktionen oft als Emulgatorlösung Verwendung. In dieser Versuchsreihe werden die Lösungen des Polyvinylalkohols mit den Massenanteilen von 1, 2, 5 und 7 % in Wasser verwendet. Die Förderrate der kontinuierlichen Trägerphase wird dabei konstant bei 60 mL/h gehalten. Dabei führt die Verwendung der Lösungen mit den PVOH-Massenanteilen von 1 und 2 % zur Koaleszenz der Monomertropfen im Auffangkolben, wodurch die Auswertung dieser Versuche unmöglich ist. Vermutlich sind diese Konzentrationen nicht ausreichend, um die erzeugte Emulsion zu stabilisieren. Die graphische Auswertung der Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen mit den Massenanteilen der PVOH-Lösung von 5 und 7 % sind in den untenstehenden Abbildungen 22 und 23 gezeigt.



**Abb. 22:** Änderung des Partikeldurchmessers der GMA-*co*-EGDMA-Partikel in Abhängigkeit von der Förderrate der dispersen Phase bei der Synthese mit PVOH ( $w_{PVOH} = 5\%$ ) als Emulgatorlösung.

Die Versuchsreihe mit dem PVOH-Massenanteil von 5 % als Emulgatorlösung zeigt, dass mit steigender Förderrate der dispersen Monomerphase die Partikelgröße der Polymerpartikel auch ansteigt. Für die Volumenströme der dispersen Phase von 0,5 bis 2 mL/h werden sphärische, einheitliche Partikel mit mittleren Durchmessern im Bereich von 242 bis 327 µm und Variationskoeffizienten zwischen 3,1 und 4,7 % erhalten. Die erzeugten Partikel zeigen somit nur eine geringe Streuung der Partikelgrößen um den Mittelwert. Mit dem weiteren Anstieg der Förderrate der dispersen Phase auf 2,5 und 3 mL/h können ebenfalls sphärische Partikel erhalten werden, welche jedoch eine breite Verteilung der Partikelgröße mit Variationskoeffizienten von 6,3 und 8,7 % im Vergleich zu den bei geringeren Förderraten der dispersen Phase erhaltenen Partikeln aufweisen. Wie im Kapitel 8.4.1 erläutert, führt eine Erhöhung der Förderrate der inneren dispersen Phase zu größeren Werten für  $We_d$  und der Einfluss der Trägheitskräfte nimmt stetig zu. Folglich kommt es zur Bildung von Satellitentropfen und schließlich zur Strahlbildung, woraus eine breite Partikelgrößenverteilung

resultiert. Der stärkste Anstieg der Partikelgröße ist bei dem Übergang der Förderrate der dispersen Phase von 1,5 auf 2 mL/h zu sehen. Bei den höheren Förderraten von 2 und 3,5 mL/h kann kein signifikanter Anstieg der Partikelgröße beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass mit steigenden Förderraten der dispersen Phase die Partikelgröße ebenfalls ansteigt. Für Förderraten von 2,5 und 3 mL/h wird eine stärkere Streuung der Partikelgröße um den Mittelwert beobachtet.

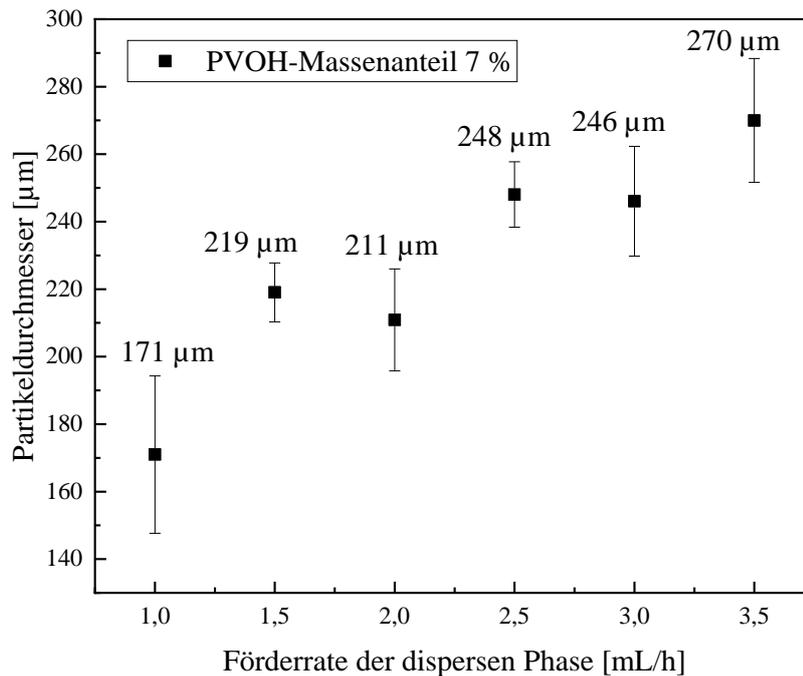
Im nächsten Versuch wird der Einfluss einer höher konzentrierten PVOH-Emulgatorlösung bei gleichbleibenden Förderraten der dispersen Phase getestet. Nach der gravimetrischen Bestimmung der Dichte  $\rho$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  am Ubbelohde-Viskosimeter kann aus dem Produkt dieser Größen die dynamische Viskosität  $\eta$  der verwendeten PVOH-Lösungen berechnet werden (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht über Konzentrationen, Dichten, kinematische und dynamische Viskositäten der verwendeten PVOH-Lösungen (<sup>a</sup> gravimetrisch ermittelt, <sup>b</sup> bestimmt mittels Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter).

---

$w_{PVOH}$ [%]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	$\eta$ [mPa·s]
5	0,9862 <sup>a</sup>	22,14 <sup>b</sup>	21,834
7	1,0248 <sup>a</sup>	134,41 <sup>b</sup>	136,265

---



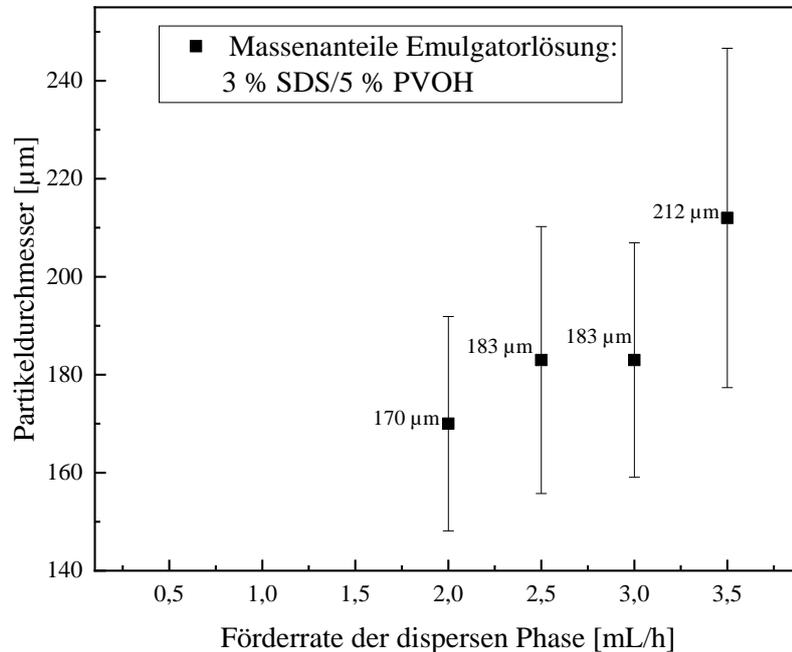
**Abb. 23:** Änderung des Partikeldurchmessers der GMA-*co*-EGDMA-Partikel bei der Synthese mit der Emulgatorlösung mit dem PVOH-Massenanteil von 7 %.

Es wird deutlich, dass die Erhöhung der Viskosität der Trägerphase einen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Die erhaltenen Polymerpartikel weisen für alle Förderraten der dispersen Phase einen kleineren Partikeldurchmesser auf. Bei der Förderrate der dispersen Phase von 1 mL/h werden hier Polymerpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 171 µm erhalten, beim Testlauf mit dem Massenanteil der PVOH-Lösung von 5 % beträgt der mittlere Partikeldurchmesser 261 µm bei gleicher Förderrate der dispersen Phase. Wie bereits im Kapitel 8.4.1 diskutiert, führt die Erhöhung der Viskosität der Trägerphase zu höheren  $Ca_k$ , daraus resultieren kleinere Monomertropfen und folglich auch kleinere Polymerpartikel.

#### 8.4.3 Einfluss der Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase

In weiteren Versuchen soll der Einfluss der Oberflächenenergie der kontinuierlichen Phase auf die Partikelgröße untersucht werden. Dazu wird die Oberflächenenergie der PVOH-Emulgatorlösung durch Zugabe des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) herabgesetzt. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse für die Förderraten der dispersen Phase von

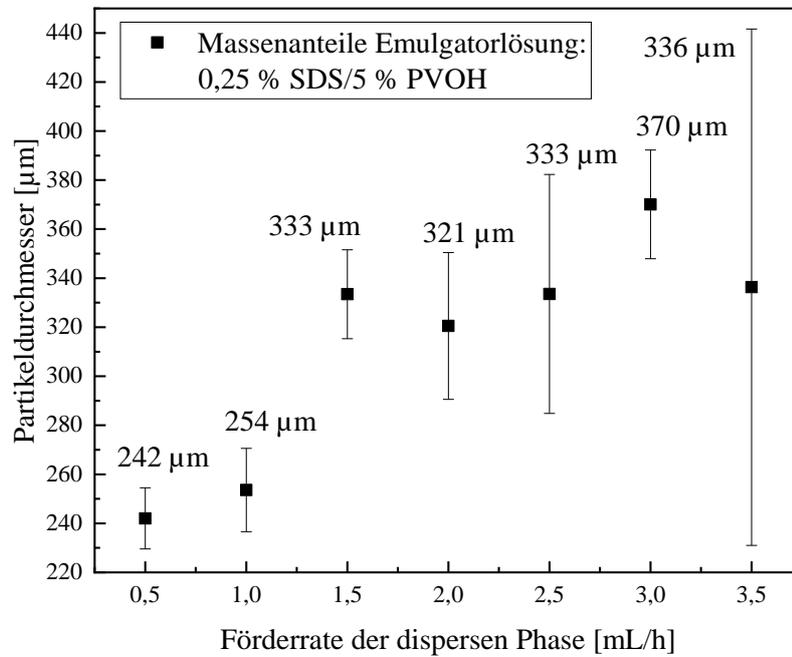
2, 2,5, 3 und 3,5 mL dargestellt. Für Volumenströme der dispersen Phase unterhalb von 2 mL/h können keine stabilen Monomertropfen erhalten werden.



**Abb. 24:** Änderung des Partikeldurchmessers der GMA-*co*-EGDMA-Partikel bei der Synthese mit der PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % und der SDS-Lösung mit dem Massenanteil von 3 % als Emulgatorlösung.

Es ist klar zu erkennen, dass die Zugabe von SDS mit dem Massenanteil von 3 % zur kontinuierlichen Phase zu deutlich kleineren mittleren Partikeldurchmessern geführt hat. Diese liegen zwischen 170 µm bei der Förderrate von 2,0 mL/h und 212 µm für die höchste Förderrate der dispersen Phase von 3,5 mL/h. Durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung der Trägerphase wird der Einfluss der Reibungskräfte auf die Tropfenbildung erhöht. Dies hat definitionsgemäß eine größere *Ca*-Zahl und somit kleinere Partikel zur Folge. Die Ergebnisse zeigen jedoch eine nicht zu vernachlässigende Streuung der Partikelgrößen um den Mittelwert. Die dazugehörigen Variationskoeffizienten liegen zwischen 12,9 und 16,3 % (siehe Tabelle 7). Die Polydispersität der Partikelgrößen kann mit der Bildung von Satellitentropfen während des Emulgierens erklärt werden. Bei der Verringerung der Oberflächenenergie der Trägerphase und gleichzeitig einer Erhöhung der Förderrate der dispersen Phase wächst der Einfluss der

Trägheitskräfte, die für den Übergang vom *dripping*- in den *jetting*-Modus verantwortlich sind. Als Resultat können Satellitentropfen oder ein Flüssigkeitsstrahl entstehen, woraus sich eine breite Verteilung in Bezug auf die Partikelgröße ergibt.



**Abb. 25:** Änderung des Partikeldurchmessers der GMA-*co*-EGDMA-Partikel bei der Synthese mit der PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % und der SDS-Lösung mit dem Massenanteil von 0,25 % als Emulgatorlösung.

Bei der Zugabe von 0,25 % der Massenanteile von SDS zu der kontinuierlichen Phase werden für alle getesteten Förderraten der dispersen Phase von 0,5 bis 3,5 mL stabile Monomertropfen erhalten. Die Ausmessung der Polymerpartikel ergibt, dass die mittlere Partikelgröße sich von der Größe der Partikel der Synthese mit PVOH ( $w_{PVOH} = 5\%$ ) ohne Zugabe von SDS nicht signifikant unterscheidet. Hier wurde jedoch eine starke Streuung der mittleren Partikeldurchmesser um den Mittelwert beobachtet, sodass im Weiteren nur noch mit der PVOH-Lösung mit dem Massenanteil von 5 % als kontinuierliche Phase gearbeitet wurde.

Die Ergebnisse der vier Testläufe sind in der Tabelle 7 veranschaulicht.

Tabelle 7: Mittlere Partikeldurchmesser mit den dazugehörigen Variationskoeffizienten (CV) der mit verschiedenen Zusammensetzungen der kontinuierlichen Trägerphase durchgeführten Testläufe mit:  $Q_d$  = Förderrate der dispersen Phase,  $\varnothing_i$  = mittlerer Partikeldurchmesser,  $\varnothing_1$  = Synthese mit  $w_{PVOH} = 5 \%$ ,  $\varnothing_2$  = Synthese mit  $w_{PVOH} = 7 \%$ ,  $\varnothing_3$  = Synthese mit  $w_{PVOH} = 5 \%/w_{SDS} = 3 \%$ ,  $\varnothing_4$  = Synthese mit  $w_{PVOH} = 5 \%/w_{SDS} = 0,25 \%$ .

$Q_d$ [mL/h]	$\varnothing_1$ [ $\mu\text{m}$ ]/CV [%]	$\varnothing_2$ [ $\mu\text{m}$ ]/CV [%]	$\varnothing_3$ [ $\mu\text{m}$ ]/CV [%]	$\varnothing_4$ [ $\mu\text{m}$ ]/CV [%]
0,5	242/3,3	-	-	242/5,1
1	261/4,0	171/13,6	-	254/6,7
1,5	280/4,7	219/4,0	-	333/5,4
2,0	327/3,1	211/7,2	170/12,9	321/9,3
2,5	317/6,3	248/3,9	183/14,9	333/14,6
3,0	352/8,7	246/6,6	183/13,1	370/6,0
3,5	347/2,6	270/6,8	212/16,3	336/31,3

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der Verwendung der Emulgatorlösung PVOH mit dem Massenanteil von 5 % die besten Ergebnisse erzielt wurden. Es konnten sphärische Partikel mit einer geringen Größenverteilung ( $CV < 3 \%$ ) und Partikeldurchmessern von über 300  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Dabei kommt es zu einer erhöhten Polydispersität bezüglich der Partikelgröße bei einem Anstieg der Förderrate der dispersen Phase auf über 2,5 mL/h. Durch die Zugabe von 0,25 % der Massenanteile von Natriumdodecylsulfat zu der kontinuierlichen Phase werden Polymerpartikel in der gleichen Größenordnung jedoch mit einer stärkeren Streuung der Partikelgrößen ( $5,1 \% \leq CV \leq 31,3 \%$ ) um den Mittelwert erhalten. Die Synthese mit dem Massenanteil von PVOH von 7 % liefert im Vergleich zur Synthese mit dem Massenanteil von 5 % kleinere Partikel mit Variationskoeffizienten zwischen 3,9 und 13,6 %.

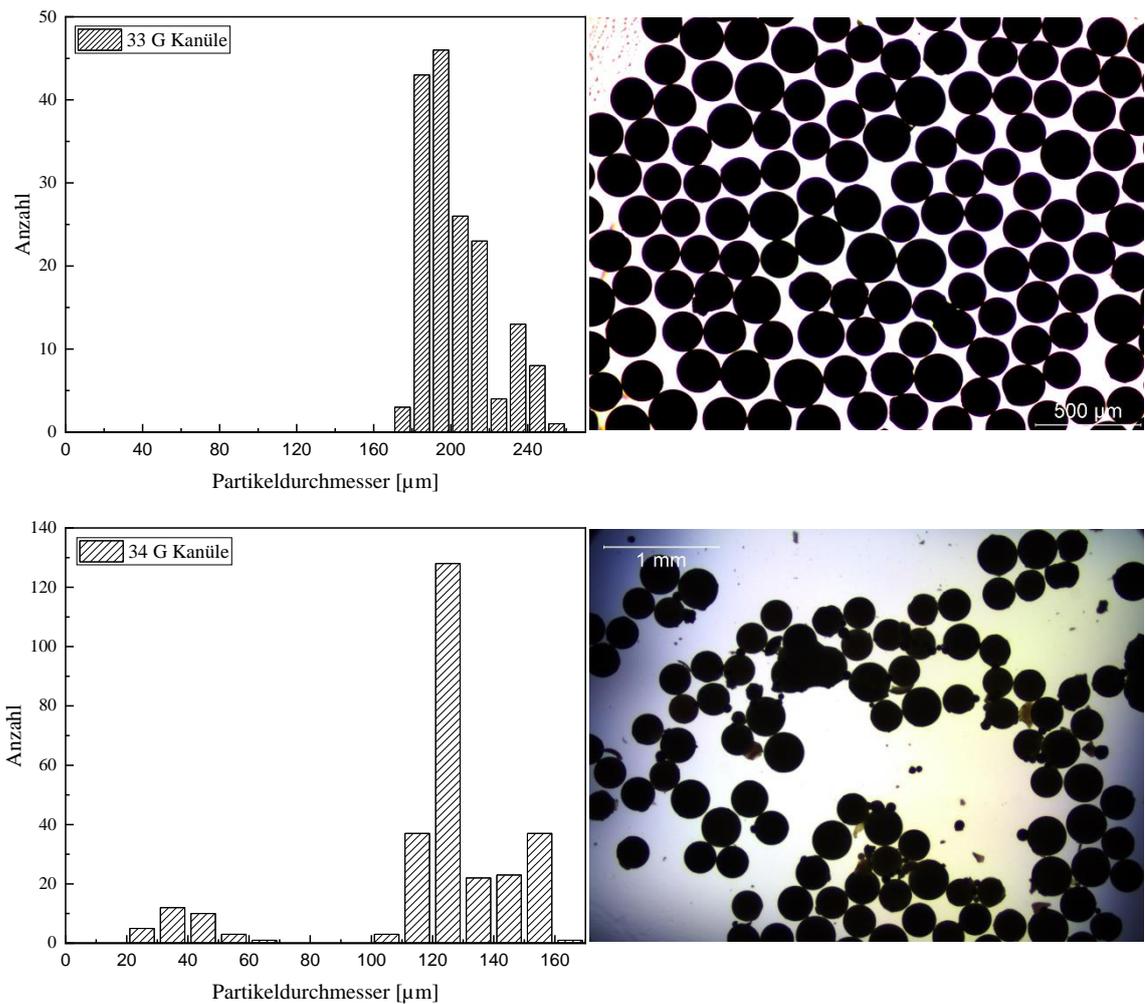
### 8.5 Einfluss des Kanüldurchmessers

Zur Tropfengenerierung in der Mikroanlage werden zwei verschiedene Kanülen mit Durchmessern von 33 G und 34 G und 90 ° Anschliff eingesetzt. In der Tabelle 8 sind die dazugehörigen Außen- und Innendurchmesser in Mikrometer aufgeführt.

Tabelle 8: Maße der verwendeten Kanülen. <sup>[85]</sup>

<b>Kanüle</b>	<b>Außendurchmesser [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Innendurchmesser [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
33 Gauge	209,6	108
34 Gauge	184,2	82,6

Der Einfluss der unterschiedlichen Kanüलगößen auf die Tropfenbildung und die Partikelgröße wird in diesem Kapitel diskutiert. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Synthesen unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Förderraten der dispersen und der kontinuierlichen Phasen betragen 1,5 mL/h und 60 mL/h. Bei beiden Synthesen können für die genannten Volumenströme Monomertropfen generiert werden. Die Tropfenabstände bei dem Versuch mit der 33 G-Kanüle sind gleichmäßig und betragen etwa 5 mm. Die Synthese mit der 34 G-Kanüle liefert neben den einheitlichen Monomertropfen mit gleichmäßigen Tropfenabständen von ca. 2 mm auch kleinere Satellitentropfen. Die kleinen Satellitenpartikel sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme der hergestellten Polymerpartikel aus Abbildung 26 klar zu erkennen.



**Abb. 26:** Lichtmikroskopische Aufnahmen sowie die dazugehörige Partikelgrößenverteilungen der Synthesen mit 33 G- und 34 G-Kanülen.

Die mittleren Partikelgrößen aus der Synthese mit der 33 G-Kanüle (entspricht 108 μm Kanüleninnendurchmesser) liegen bei 203 μm. Der dazugehörige Variationskoeffizient beträgt 8,8 % und liegt für eine mikrofluidische Anlage in einem angemessenen Bereich. Die erhaltenen Partikel sind somit etwa doppelt so groß wie der verwendete Kanüledurchmesser. Bei der Verkleinerung des Kanüleninnendurchmessers um ca. 25 μm auf 82,6 μm können Partikel mit den mittleren Durchmessern von 120 μm erzeugt werden. Auch für diese Synthese kann festgehalten werden, dass die Partikelgröße etwa um das Zweifache die Abmessungen der verwendeten Kanüle übersteigt. Aufgrund von Bildung der Satellitentropfen zeigen die hier

synthetisierten Partikel eine breite Verteilung in Bezug auf die Größe mit einem Variationskoeffizienten von 25,8 %.

Dabei ist anzumerken, dass der Innendurchmesser der Kanüle mit der Förderrate der dispersen Phase  $Q_d$  bzw. der Strömungsgeschwindigkeit  $u_d$  wie folgt über die Kontinuitätsgleichung verknüpft ist:

$$Q_d = u_{d,1} \cdot \frac{\pi}{4} d_1^2 = u_{d,2} \cdot \frac{\pi}{4} d_2^2 = \text{const.} \quad (6)$$

Dabei sind  $d_1$  und  $d_2$  die Innendurchmesser der verwendeten Kanülen sowie  $u_{d,1}$  und  $u_{d,2}$  die zugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten der dispersen Phase. Bei einer konstanten Förderrate der dispersen Phase von 1,5 mL/h ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung für den Durchmesser  $d_1 = 108 \mu\text{m}$  die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{d,1} = 0,045 \text{ m/s}$  und für den Durchmesser  $d_2$  die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{d,2} = 0,078 \text{ m/s}$ . Die dazugehörigen Berechnungen sind im Kapitel 12.4 dargestellt. So bewirkt eine vergleichsweise geringe Reduzierung des Kanüleninnendurchmessers um 23,5 % einen deutlichen Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit um 73 %. Die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der dispersen Phase  $u_d$  führt folglich zur Bildung größerer Polymerpartikel. Die hier experimentell erhaltenen Ergebnisse bestätigen den im Kapitel 8.4.2 beschriebenen Zusammenhang. Die mittlere Größe der erzeugten Partikel entspricht dabei etwa dem Zweifachen der verwendeten Kanüleninnendurchmessers.

### 8.6 Untersuchung der Partikelmorphologie

Die Morphologie sowie die innere Struktur der Polymerpartikel können durch Variation bestimmter Syntheseparameter beeinflusst werden. So können Porosität, Porengröße und -form anwendungsspezifisch eingestellt werden. Die Art und die Konzentration des Porogens sowie der Vernetzeranteil sind neben der Reaktionstemperatur und der Art des Initiators die wichtigsten Faktoren. <sup>[46]</sup> Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Porosität des Copolymers Poly(EGDMA)-*co*-(GMA) wurde von SVEC und FRECHET untersucht. Es wurde gezeigt, dass eine Änderung der Temperatur im Bereich von 60 bis 90 °C keinen Einfluss auf das Gesamtporenvolumen hat. Die Porengrößenverteilung ist jedoch stark temperaturabhängig. Mit steigender Reaktionstemperatur wächst die Anzahl kleinerer Poren, daraus resultiert eine größere spezifischen Oberfläche der Partikel. <sup>[86]</sup> Ein anderer wichtiger Aspekt, der berücksichtigt werden soll, ist die Temperaturänderung während der Reaktion. Aus der

Literatur ist bekannt, dass bei isothermen Reaktionsbedingungen eine engere Porengrößenverteilung in der porösen Struktur erhalten wurde. Ein schneller Temperaturanstieg von 20 °C auf 90 °C liefert somit eine breite Porengrößenverteilung mit kleinen mittleren Porendurchmessern. <sup>[87][88]</sup>

In diesem Kapitel wird die Partikelmorphologie nach der Zugabe eines Porogens zu der Monomerphase sowie nach der Veränderung der Vernetzerkonzentration untersucht.

Als Porogen dient ein inertes Lösungsmittel, das eine gute Löslichkeit im Monomer aufweist und dabei das polymere Endprodukt nicht löst. Porogene fungieren somit als Lösungsmittel für die Monomere und als Fällungsmittel für das synthetisierte Polymer und sind zusammen mit dem Vernetzeranteil für die Bildung der porösen polymeren Struktur verantwortlich. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Verwendung eines guten Lösungsmittels zur Bildung von kleinen Poren und einer großen spezifischen Oberfläche und eines schlechten Lösungsmittels zur Bildung von großen Poren und einer geringen spezifischen Oberfläche führt. <sup>[89]</sup>

Die Güte eines Lösungsmittels wird über den Hildebrand-Löslichkeitsparameter definiert, welcher im Kapitel 5.2 beschrieben wurde. Dabei ist der Hildebrand-Löslichkeitsparameter eines guten Lösungsmittels ähnlich dem Löslichkeitsparameter des Polymers. Beim Einsatz eines „guten“ Porogens entstehen überwiegend Mikro- und Mesoporen und die erhaltenen sphärischen Polymerpartikel besitzen eine große spezifische Oberfläche mit kleinen Porenvolumina. Im Gegensatz dazu dominieren bei der Verwendung eines „schlechten“ Porogens makroporöse Polymerpartikel mit geringer spezifischer Oberfläche und großen Porenvolumina. <sup>[90][91]</sup>

In der Tabelle 9 sind die Löslichkeitsparameter der eingesetzten Monomere und Porogene sowie des erhaltenen Copolymers zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass die Löslichkeitsparameter der verwendeten Porogene den Löslichkeitsparametern der Monomere und des Copolymers ähnlich sind. Somit ist davon auszugehen, dass der Einsatz dieser Porogene bei der Polymerisationsreaktion zum Einstellen einer porösen Polymerstruktur führen kann. Im folgenden Kapitel wird dieser Einfluss untersucht und diskutiert.

Tabelle 9: Hildebrand-Löslichkeitsparameter der Porogene Dibutylphthalat (DBP), Diethylphthalat (DEP), Cyclohexanol und der Monomere GMA und EGDMA und des dazugehörigen Copolymers *poly*(GMA-*co*-EGDMA).

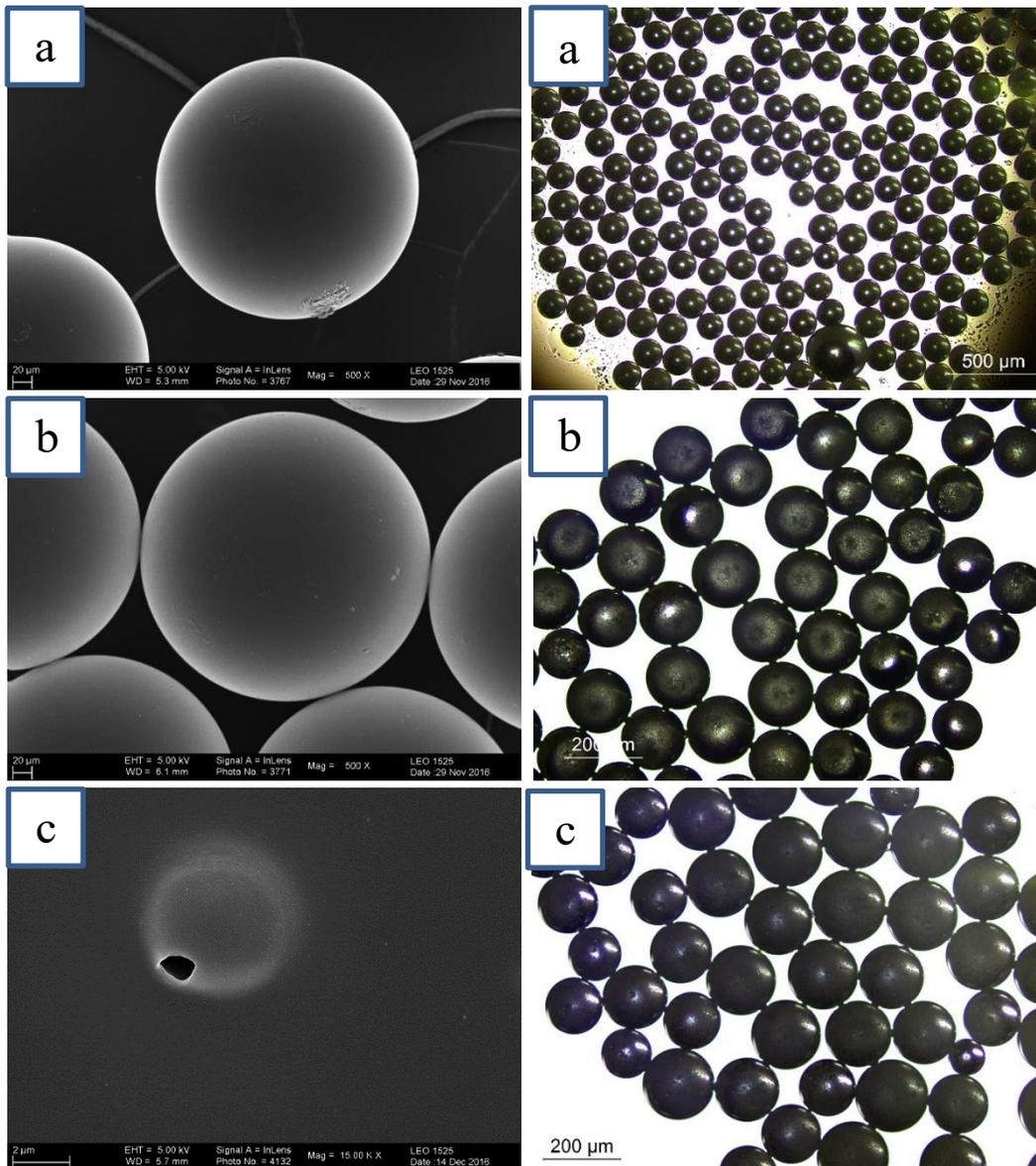
Chemikalie	Löslichkeitsparameter [MPa <sup>1/2</sup> ]
DEP	20,5 <sup>[92]</sup>
DBP	19,0 <sup>[92]</sup>
Cyclohexanol	21,7 <sup>[93]</sup>
EGDMA	18,2 <sup>[94]</sup>
GMA	18,2 <sup>[95]</sup>
<i>poly</i> (GMA- <i>co</i> -EGDMA)	~ 24 <sup>[8]</sup>

### 8.6.1 Einfluss der Porogene auf die spezifische Oberfläche

Die Größe, die Dispersität bezüglich der Partikelgröße sowie die Oberflächenbeschaffenheit der erzeugten Polymerpartikel wird mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die spezifische Oberfläche der Polymerpartikel, d.h. der Quotient aus Oberfläche zu Masse des Festkörpers, wird mittels Stickstoff-Adsorption nach der BET-Methode bestimmt.

Als Porogen wird zuerst Cyclohexanol eingesetzt, welches einen ähnlichen Löslichkeitsparameter wie das Polymersystem Poly(GMA-*co*-EGDMA) hat und somit die Eigenschaften eines gutes Lösungsmittels besitzt. Dabei wird bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen die Konzentration des Porogens variiert. Die disperse Monomerphase enthält EGDMA ( $w_{EGDMA} = 100\%$  bezogen auf die Monomermischung), Initiator Dibenzoylperoxid ( $w_{BPO} = 2\%$  bezogen auf die disperse Phase) und Cyclohexanol mit den Massenanteilen von 20, 30 und 40 % jeweils. Als kontinuierliche Phase dient die wässrige Lösung des Polyvinylalkohols mit dem Massenanteil von 5 %. Die mittleren Durchmesser der erhaltenen sphärischen Polymerpartikel liegen für die verschiedenen Cyclohexanolkonzentrationen bei jeweils 151  $\mu\text{m}$ , 153  $\mu\text{m}$  und 163  $\mu\text{m}$ . Dabei werden bei der

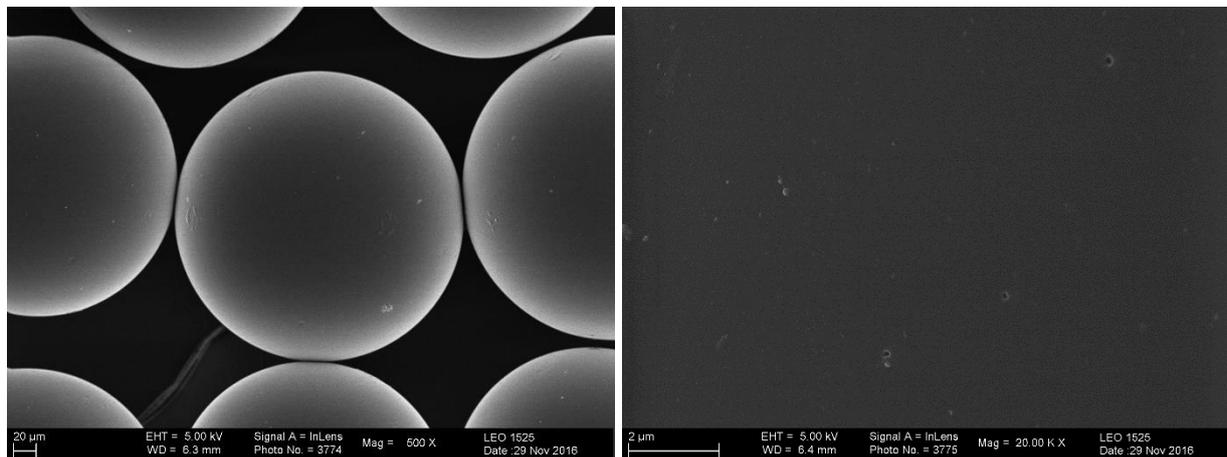
Synthese mit geringster Konzentration des Cyclohexanols mit dem Massenanteil von 20 % monodisperse Partikel mit dem Variationskoeffizienten von 4,4 % erhalten. Bei der Erhöhung des Massenanteils des Porogens auf 30 und 40 % werden für die erzeugten Polymerpartikel deutlich höhere Variationskoeffizienten von 9,5 und 13,8 % bestimmt. Die Abbildung 27 zeigt eine Übersicht der Licht- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der synthetisierten Polymerpartikel. Die mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie aufgenommenen Bilder zeigen sphärische Partikel mit glatten, nicht porösen Oberflächen. Bei genauer Betrachtung der Partikeloberflächen wurden Bereiche mit einer leicht angerauten Oberfläche und vereinzelt kleinen Fehlstellen (Löchern) entdeckt. Dies lässt vermuten, dass die Partikel mit einem Polymerfilm, der sogenannten „Haut“, bedeckt sind. Der Effekt der Hautbildung auf der Oberfläche poröser Polymerstrukturen wurde bereits in der Literatur von einigen Forschungsgruppen beschrieben. Durch die Entstehung der „Haut“ werden die Eigenschaften der porösen Polymerpartikel erheblich beeinträchtigt. Es kommt zu einer enormen Einschränkung in der Anwendung der Polymere, da nur sehr wenige Moleküle durch die „Haut“ in das Innere des Partikels gelangen können. Pelzbauer et al. berichtet über die Bildung der Polymerhaut auf der Oberfläche von Poly(GMA-co-EGDMA).<sup>[96][97][98][99]</sup> Dabei konnte der Effekt der Hautbildung durch die Verwendung von höheren Konzentrationen an Porogen Cyclohexanol verringert werden. Wie in Abbildung 27 zu sehen ist, wurde mit der Erhöhung der Massenanteile von Cyclohexanol von 20 %, auf 30 % und anschließend auf 40 % keine Veränderung der Partikeloberflächen beobachtet.



**Abb. 27:** REM- und Lichtmikroskop-Aufnahmen der Polymerpartikel mit  $w_{EGDMA} = 100\%$  (bezogen auf die Monomermischung) und den Massenanteilen des Porogens Cyclohexanol von 20 % (a), 30 % (b), 40 % (c) (bezogen auf die gesamte Monomerphase).

FORD et al. beschreibt, dass bei der Copolymerisation von Styrol, Chlormethylstyrol und Divinylbenzol die Bildung der „Haut“ auf der Partikeloberfläche durch die Erhöhung der Vernetzerkonzentration begünstigt ist.<sup>[100]</sup> Um die Hautbildung zu unterdrücken, wird eine weitere Synthese mit verringertem Vernetzeranteil durchgeführt. Dabei besteht die Monomermischung aus GMA-EGDMA im Verhältnis 1:1, als Porogen wird Cyclohexanol mit dem Massenanteil von 30 % (bezogen auf die Monomerphase) verwendet.

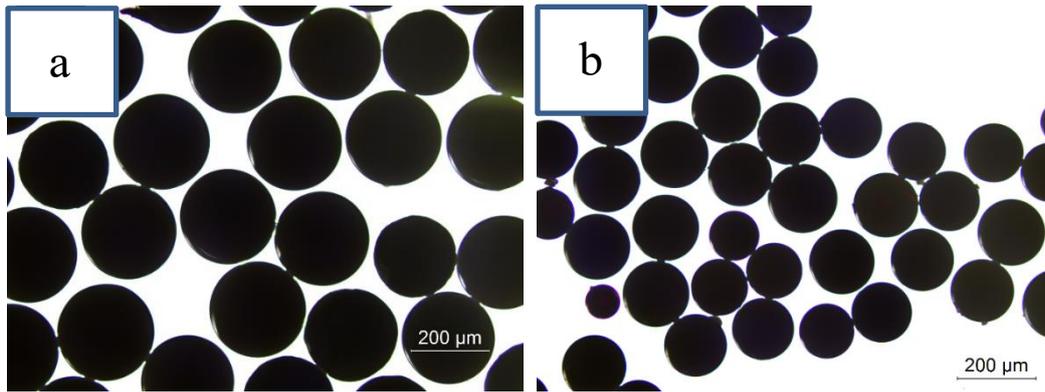
Wie die REM-Aufnahmen aus Abbildung 28 zeigen, kann mit der Verringerung der Vernetzerkonzentration die Oberflächenmorphologie der Partikel nicht verändert werden. Bei 20000-facher Vergrößerung der REM-Bilder sind auf der Partikeloberfläche vereinzelte Poren erkennbar, die während der Aufarbeitung bei der Extraktion des Porogens entstanden sein konnten.



**Abb. 28:** REM-Aufnahmen der Copolymerpartikel GMA-*co*-EGDMA mit dem Monomerenverhältnis von 1:1 bei der Verwendung des Porogens Cyclohexanol mit dem Massenanteil von 30 %.

Die Entstehung der „Haut“ kann mit den Effekten der Grenzflächenspannung zwischen der dispersen Monomerphase, dem Polymer und der wässrigen, kontinuierlichen Phase erklärt werden. Wenn die Grenzflächenspannung zwischen der Monomerphase und der kontinuierlichen Phase wesentlich höher als die Grenzflächenspannung zwischen dem Polymer und der kontinuierlichen Trägerphase ist, verringert sich die Konzentration des Monomers im Bereich der Grenzflächen und dieses wird ins Partikelinnere „gedrängt“. So kommt es zur Ausbildung einer Polymerhaut auf der Partikeloberfläche. Bei langsamen Polymerisationsreaktionen wird dieser Effekt verstärkt und die Hautbildung begünstigt. <sup>[96][97]</sup>

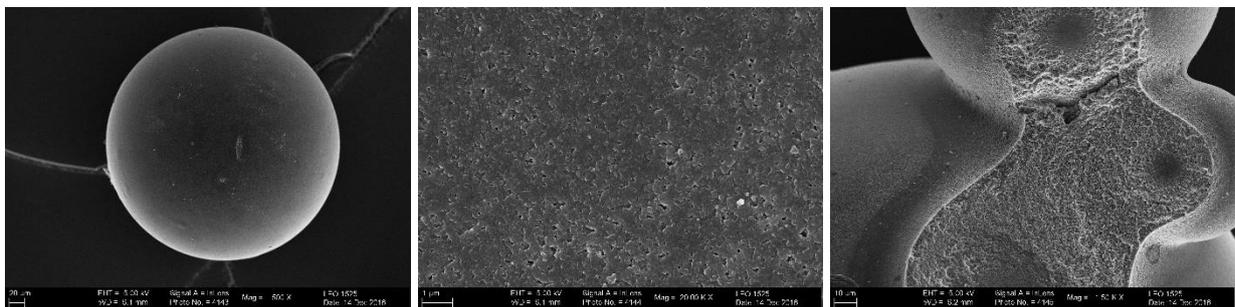
Neben Cyclohexanol werden in weiteren Synthesen Dibutylphthalat und Diethylphthalat als Porogene mit den Massenanteilen von jeweils 48 % (bezogen auf die Monomerphase) eingesetzt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Hildebrand-Löslichkeitsparameter dieser Porogene mit dem Löslichkeitsparameter des Copolymers Poly(GMA-*co*-EGDMA) ist davon auszugehen, dass die synthetisierten Partikel große spezifische Oberflächen und kleine Poren aufweisen (siehe Tabelle 10).



**Abb. 29:** Mikroskop-Aufnahmen der Polymerpartikel aus den Synthesen mit verschiedenen Porogenen: DBP (a) und DEP (b).

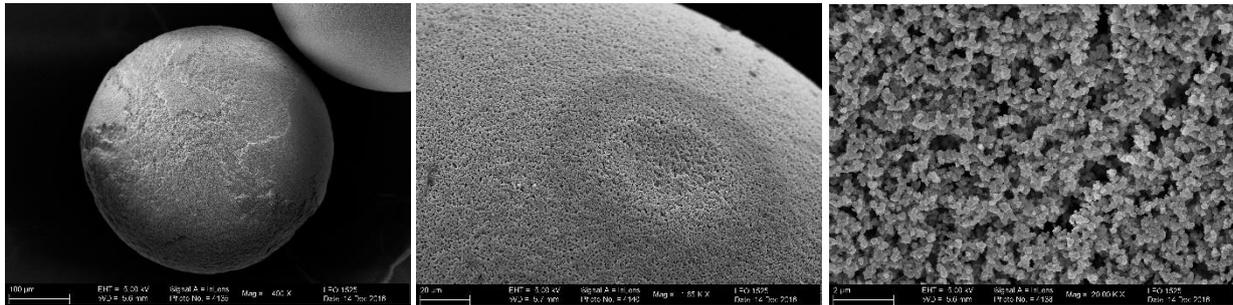
Wie die Lichtmikroskop-Aufnahmen in der Abbildung 29 zeigen, werden auch hier sphärische Partikel erhalten. Die mittleren Durchmesser der hergestellten Copolymerpartikel betragen  $238 \mu\text{m}$  mit einer Varianz von  $5,0 \%$  bei der Synthese mit DBP und  $154 \mu\text{m}$  und einer Varianz von  $15,6 \%$  bei der Synthese mit DEP. Der Variationskoeffizient von  $5,0 \%$  entspricht dem erwarteten Variationskoeffizienten für die mittels Mikrofluidik hergestellten Partikel und deutet auf eine Monodispersität der erhaltenen Partikel bezüglich ihrer Größe hin.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop wird die Oberflächenmorphologie der Polymerpartikel untersucht. Wie erwartet, führt der Einsatz von DEP und DBP als Porogene zu einer porösen Oberfläche der Polymerpartikel. Die mit DEP als Porogen synthetisierten Partikel zeigen eine poröse Oberfläche mit kleinen Poren, wobei die Anzahl der Poren im Vergleich zu den mit DBP produzierten Partikel geringer ist. Das Partikelinnere hat ebenfalls eine poröse Struktur, was der Querschnitt aus Abbildung 30 belegt.



**Abb. 30:** REM-Aufnahmen der Polymerpartikel GMA-co-EGDMA mit dem Monomerenverhältnis 1:1, Porogen DEP.

Auch bei den mit DBP als Porogen erhaltenen Polymerpartikel wurde eine stark poröse Partikeloberfläche mit kleinen Poren erzeugt (siehe Abb. 31).



**Abb. 31:** REM-Aufnahmen der Copolymerpartikel GMA-co-EGDMA mit dem Monomerenverhältnis von 1:1, Porogen DBP.

Da die Löslichkeitsparameter der eingesetzten Porogene DEP und DBP dem Löslichkeitsparameter des Copolymersystems Poly(GMA-co-EGDMA) ähnlich sind, gelten diese Porogene als „gute“ Lösungsmittel. Im Laufe der Polymerisationsreaktion sind solche Porogene in der Lage das entstehende Polymer zu quellen, sodass die Phasenseparation, d.h. das Ausfällen der polymeren Struktur, erst nach dem Erreichen des Gelpunkts stattfindet. Dies führt zur Entstehung von Polymerpartikeln mit kleinen Porenvolumina und großen spezifischen Oberflächen.<sup>[101]</sup>

Die spezifischen Oberflächen der Partikel werden mittels Gasadsorption nach der BET-Methode gemessen. Die bestimmten Werte der spezifischen Oberflächen sowie die ermittelten, dazugehörigen Partikelgrößen sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der charakteristischen Eigenschaften der GMA-co-EGDMA-Polymerpartikel ( <sup>a</sup> erhalten mittels Lichtmikroskopie, <sup>b</sup> gemessen nach der BET-Methode).

	<b>Porogene</b>		
	<b>DBP</b>	<b>DEP</b>	<b>Cyclohexanol</b>
mittlerer Partikeldurchmesser <sup>a</sup> [ $\mu\text{m}$ ]	238	154	130
Variationskoeffizient <sup>a</sup> [%]	5,0	15,6	12,2
spezifische Oberfläche <sup>b</sup> [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	147	88	5

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz der Porogene Dibutylphthalat und Diethylphthalat für die Einstellung einer porösen Struktur sorgen. Die Verwendung von Cyclohexanol als Porogen führt wahrscheinlich zur Bildung einer Polymerhaut auf der Oberfläche der Partikel, was den Einsatz dieser Partikel für katalytische Reaktionen erheblich einschränkt. Die Messung der spezifischen Oberfläche dieser Partikel ergibt einen Wert von  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dieser liegt deutlich unter den Werten der Synthesen mit DBP ( $147 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und DEP ( $88 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

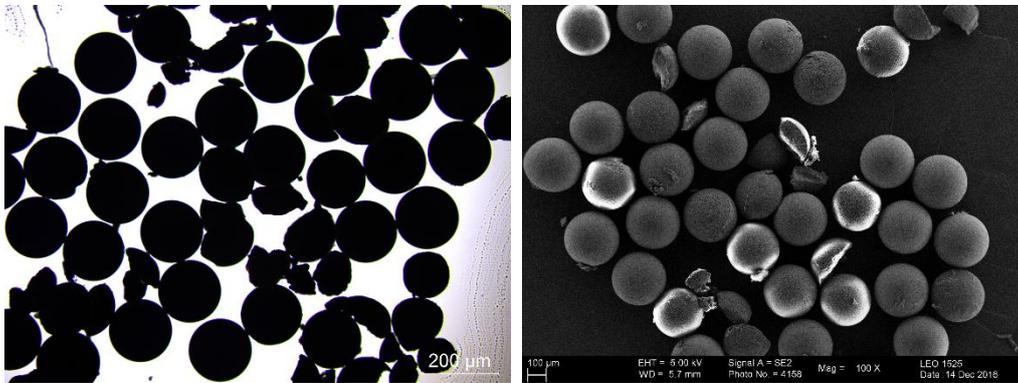
Die während der Synthese mit DBP erhaltenen Partikel sind sphärisch, monodispers bezüglich der Größe, besitzen eine große spezifische Oberfläche von  $147 \text{ m}^2/\text{g}$  und den mittleren Durchmesser von  $238 \mu\text{m}$ . Diese Eigenschaften erlauben die Verwendung der Partikel als Katalysatorträger für die heterogene Katalyse.

#### 8.6.2 Einfluss des Vernetzeranteils auf die spezifische Oberfläche

Veränderungen in der Zusammensetzung der dispersen Monomerphase können sowohl die Oberfläche als auch die innere Struktur der porösen Partikel stark beeinflussen. So führt die Verringerung der Konzentration des Vernetzers zu einer grobkörnigen inneren Struktur und einer geringen spezifischen Oberfläche der makroporösen Polymerpartikel.<sup>[102]</sup>

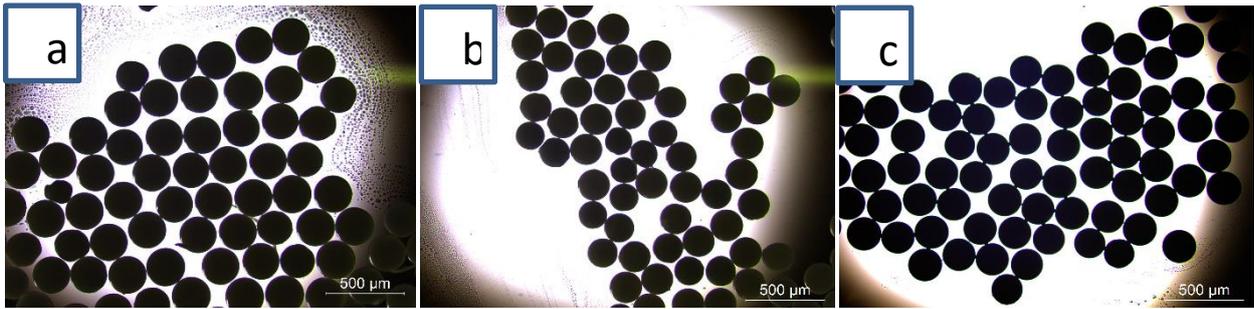
In diesem Kapitel wird der Einfluss des Vernetzers Ethylenglykoldimethacrylat auf die Porosität der Polymerpartikel untersucht. Bei gleichbleibenden Syntheseparametern wird der Massenanteil des EGDMA zwischen 0 und 100 % (bezogen auf die Monomermischung GMA-EGDMA) variiert.

Mit einem höheren Vernetzeranteil im resultierenden Polymer verschlechtert sich das Quellverhalten des Copolymers, die chemische und mechanische Stabilität steigen. So werden bei der Synthese mit einer niedrigen Vernetzerkonzentration – Massenanteil von EGDMA beträgt 30 % – neben den monodispersen, sphärischen Partikeln auch Partikelbruchstücke erhalten. Diese sind vermutlich während der Aufarbeitungsschritte entstanden und sind auf eine verminderte mechanische Stabilität zurückzuführen (siehe Abb. 32). Bei der Synthese ohne Zugabe des Vernetzers EGDMA enthielt die Monomerphase 100 % der Massenanteile des GMA. Während dieser Synthese konnten aufgrund der eingetretenen Koaleszenz der Monomertropfen im Reaktionskolben nur wenig Partikel erhalten werden. Eine Berechnung der Partikelgrößen und -verteilungen sowie Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist somit nicht möglich.



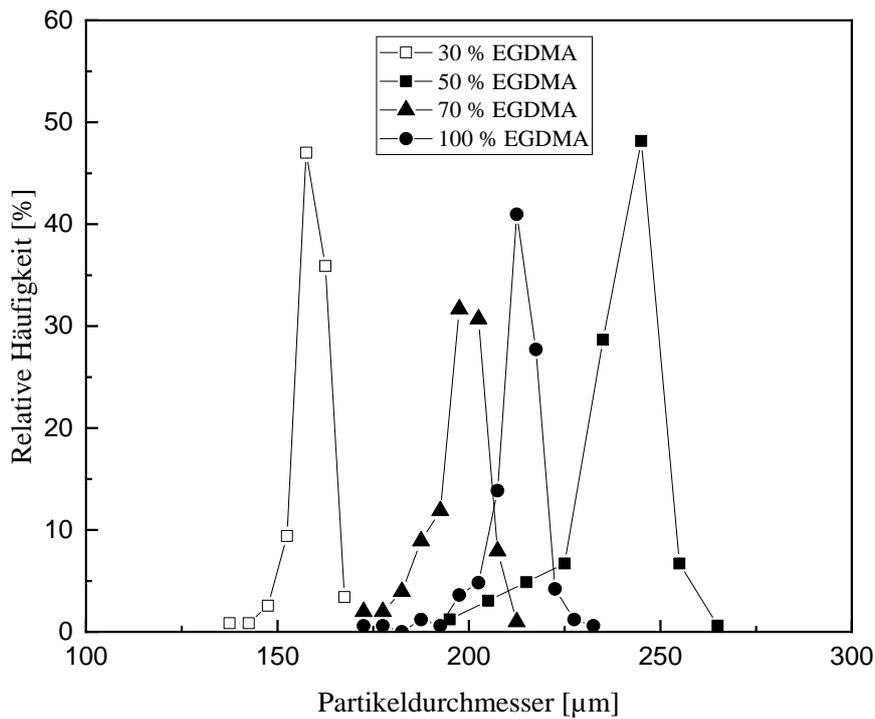
**Abb. 32:** Licht- und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Copolymerpartikel GMA-co-EGDMA für die Monomerenzusammensetzung  $w_{GMA} : w_{EGDMA} = 70:30$  %.

Wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 32 und 33 zeigen, werden bei allen Synthesen sphärische, monodisperse Partikel erhalten. Die berechneten Variationskoeffizienten, die die Streuung der Partikeldurchmesser um den Mittelwert beschreiben, liegen unter 5 % (siehe Tabelle 11).



**Abb. 33:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Copolymerpartikel GMA-*co*-EGDMA nach der Synthese mit  $w_{EGDMA} = 50\%$  (a),  $w_{EGDMA} = 70\%$  (b) und  $w_{EGDMA} = 100\%$  (c).

Zur Illustrierung der Partikelgrößenverteilungen werden diese in Abbildung 34 graphisch dargestellt. Die mittleren Durchmesser der synthetisierten Partikel liegen im Bereich von 159 bis 238  $\mu\text{m}$ .

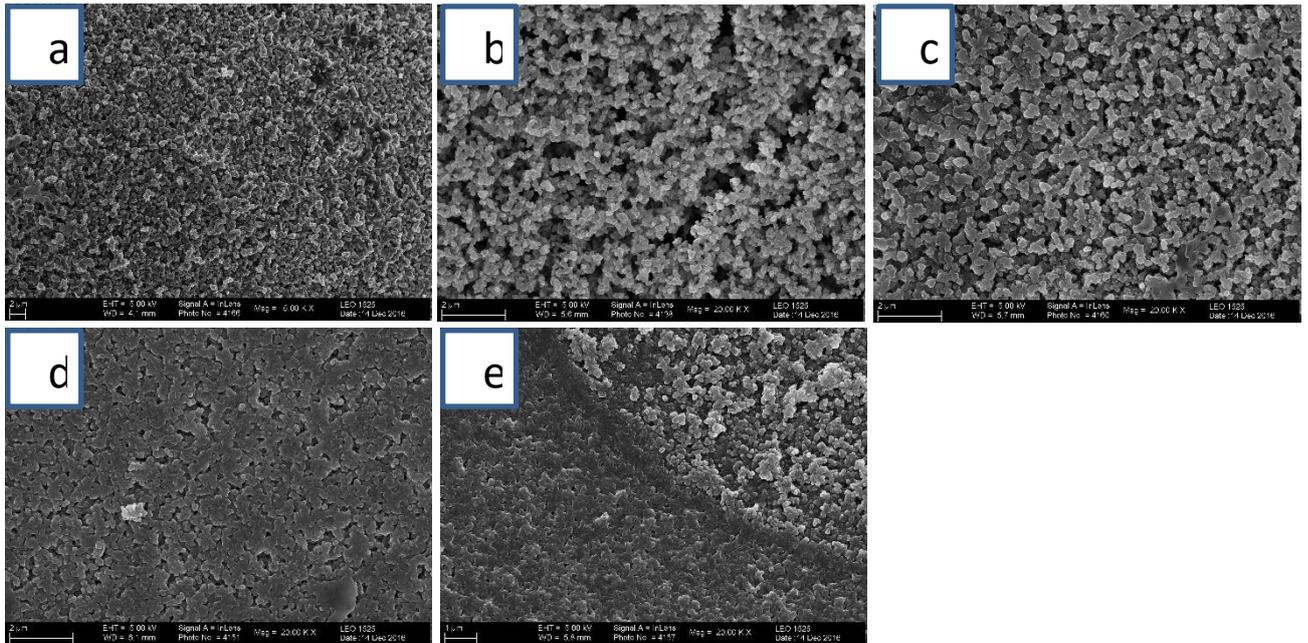


**Abb. 34:** Partikeldurchmesserverteilungen für Synthesen mit den EGDMA-Massenanteilen von 30, 50, 70 und 100 %.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass für die Synthese mit dem Massenanteil von EGDMA von 50 % ein Syntheseparameter geändert werden musste. Die Förderrate der dispersen Phase wird von 2,5 mL/h auf 5 mL/h erhöht, da für die langsameren Volumenströme der dispersen Phase keine kontinuierliche Tropfenbildung eingestellt werden konnte.

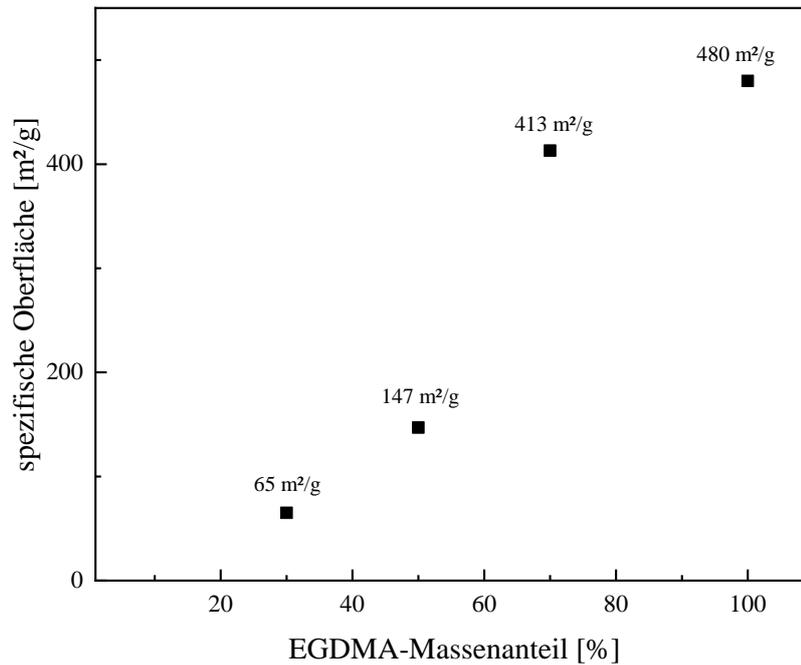
Die Synthesen mit den Massenanteilen von EGDMA von 30, 70 und 100 % werden unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Hier wird beobachtet, dass mit steigender Vernetzerkonzentration die Partikeldurchmesser auch größer werden.

Den größten Einfluss übt die Veränderung der Vernetzerkonzentration auf die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sowie auf die spezifische Oberfläche aus. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 35 zeigen die Partikeloberflächen mit steigendem Vernetzeranteil von 0 % bis 100 % der Massenanteile des EGDMA. Auf allen Oberflächen ist eine raue, poröse Polymerstruktur zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass der Anstieg der EGDMA-Konzentration eine erkennbare Veränderung der Porengröße und -form verursacht. Mit steigendem Vernetzeranteil wird die Partikeloberfläche kompakter, die Poren werden sichtbar kleiner. Dabei ist die Veränderung der Porengröße bei der Erhöhung der EGDMA-Massenanteile von 50 % auf 70 % am stärksten ausgeprägt.



**Abb. 35:** REM-Aufnahmen der Partikeloberflächen mit verschiedenen EGDMA-Massenanteilen: (a)  $w_{EGDMA} = 0\%$ , (b)  $w_{EGDMA} = 30\%$ , (c)  $w_{EGDMA} = 50\%$ , (d)  $w_{EGDMA} = 70\%$ , (e)  $w_{EGDMA} = 100\%$ .

Aus den erhaltenen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Erhöhung der EGDMA-Konzentration einen Einfluss auf den Mechanismus der Porenbildung während der Polymerisation ausübt. Beim zunehmenden EGDMA-Anteil wird die Phasenseparation in ein späteres Stadium der Polymerisation verschoben: Die wachsenden Mikrogelpartikel behalten ihre ursprüngliche Struktur bei und bilden wenig Aggregate, sodass eine feinkörnige innere Polymerstruktur entsteht. Es ist zu erwarten, dass mit kleiner werdenden Poren die spezifische Oberfläche der Partikel größer wird. Dies wird mit den Ergebnissen der Messung der spezifischen BET-Oberfläche bestätigt (siehe Abb. 36).



**Abb. 36:** Änderung der spezifischen Oberfläche mit steigendem Massenanteil an EGDMA.

Bei den Synthesen mit den Massenanteilen von EGDMA von 70 und 100 % werden sphärische Partikel mit sehr hohen spezifischen Oberflächen von jeweils 413 und 480 m<sup>2</sup>/g erhalten. Aber auch bei geringeren Konzentrationen von EGDMA können Partikel mit ausreichend hohen Werten von 65 m<sup>2</sup>/g (für  $w_{EGDMA}$  von 30 %) und 147 m<sup>2</sup>/g (für  $w_{EGDMA}$  von 50 %) synthetisiert werden. Es wird beobachtet, dass die Erhöhung des EGDMA-Massenanteils von 50 auf 70 % einen starken Effekt ausübt, was sich in einem sprunghaften Anstieg der spezifischen Oberfläche zeigt.

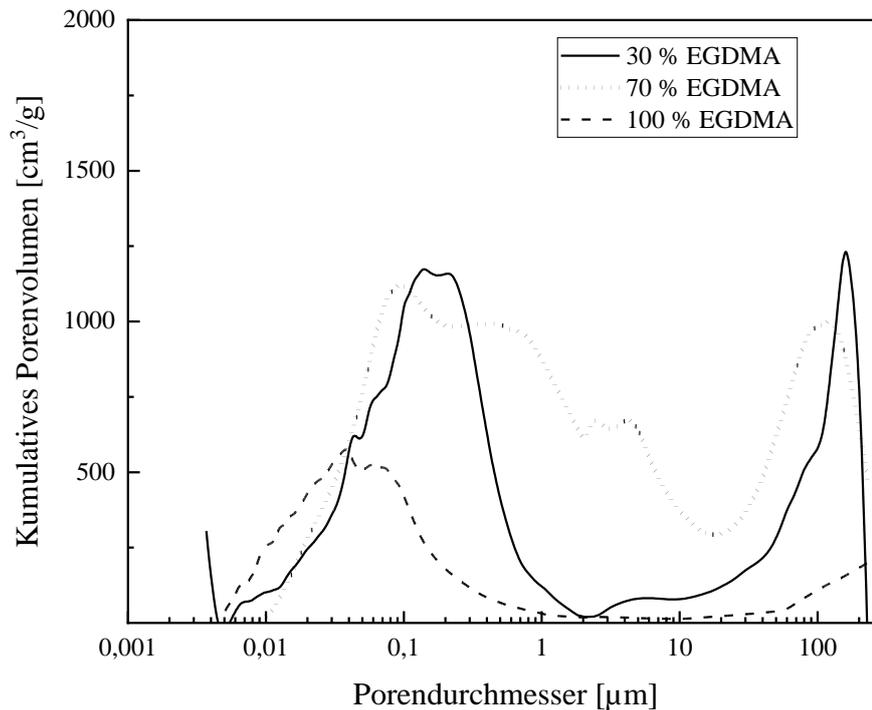
Tabelle 11: Übersicht der charakteristischen Eigenschaften der GMA-*co*-EGDMA-Polymerpartikel in Abhängigkeit vom Vernetzeranteil (<sup>a</sup> erhalten mittels Lichtmikroskopie, <sup>b</sup> gemessen nach der BET-Methode).

<b>Massenanteil EGDMA [%]</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>100</b>
Mittlerer Partikeldurchmesser <sup>a</sup> [ $\mu\text{m}$ ]	159	238	197	212
Variationskoeffizient <sup>a</sup> [%]	2,6	5,0	3,9	3,6
Spezifische Oberfläche <sup>b</sup> [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	65	147	413	480

Es kann festgehalten werden, dass bei den durchgeführten Synthesen sphärische, monodisperse in Bezug auf die Größe Partikel mit hohen spezifischen Oberflächen erzeugt werden können. Die mittleren Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 159 bis 212  $\mu\text{m}$ . Die Porengrößen sowie die Porosität können durch die Variation des Vernetzeranteils eingestellt werden.

### 8.6.3 Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Porengröße

In diesem Abschnitt wird die Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von dem eingesetzten EGDMA-Anteil untersucht. Mittels Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) kann das kumulative Porenvolumen sowie die Porendurchmesserverteilung bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 37 graphisch dargestellt.



**Abb. 37:** Porengrößenverteilung in Abhängigkeit vom EGDMA-Massenanteil.

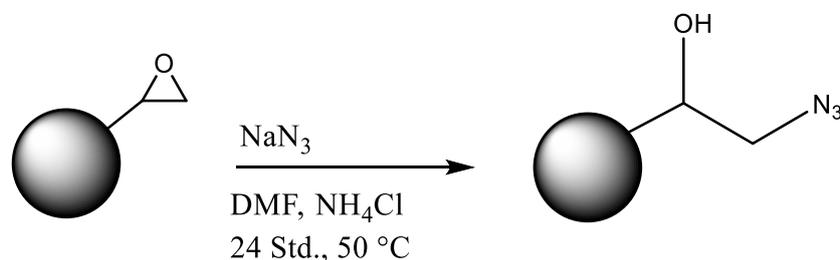
Nach IUPAC werden die Poren entsprechend der Größe in Mikroporen ( $< 2$  nm), Mesoporen (zwischen 2 und 50 nm) und Makroporen ( $> 50$  nm) unterteilt. Die Ergebnisse der Hg-Pososimetrie zeigen eine breite Verteilung der Porendurchmesser für alle untersuchten Proben mit Porengrößen im Bereich der Meso- und Makroporen. Für die Partikel mit einem höheren EGDMA-Anteil werden aufgrund der späten Phasenseparation im Laufe der Polymerisation kleinere Porenvolumina erwartet. Für die Probe mit dem Massenanteil an EGDMA von 100 % konnte diese Annahme nicht eindeutig bestätigt werden. In der Abbildung 37 ist eine Verschiebung der Porendurchmesser zu den kleineren Werten erkennbar, es wird jedoch ein wesentlich höherer Anteil an kleinen Poren erwartet. Die Messungen der Proben mit den Massenanteilen von EGDMA von 30 und 70 % ergeben in beiden Fällen eine breite Porengrößenverteilung. Dabei ist anzumerken, dass bei der Synthese mit dem EGDMA-Massenanteil von 70 % der Anteil an kleinen Poren unter 100 nm größer ist, bei der Synthese mit dem EGDMA-Massenanteil von 30 % ist der Anteil an Poren über 100 μm größer.

### 8.7 Herstellung von funktionalisierten Partikeln mittels Click-Reaktion

Die synthetisierten GMA-*co*-EGDMA-Partikel werden im nächsten Schritt mit Natriumazid umgesetzt. Die so erhaltene Azid-Funktionalität erlaubt das Durchführen einer Click-Reaktion, der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azid und Alkin zum Triazol. Als Reaktionspartner für die Click-Reaktion wird das Propargylamin eingesetzt, das einen katalytisch aktiven Stickstoffliganden, die Aminogruppe, besitzt. So ist im entstandenen polymeren Endprodukt eine Amin-Funktionalität vorhanden, die als ein Ankerplatz für den Platinkatalysator fungieren soll.

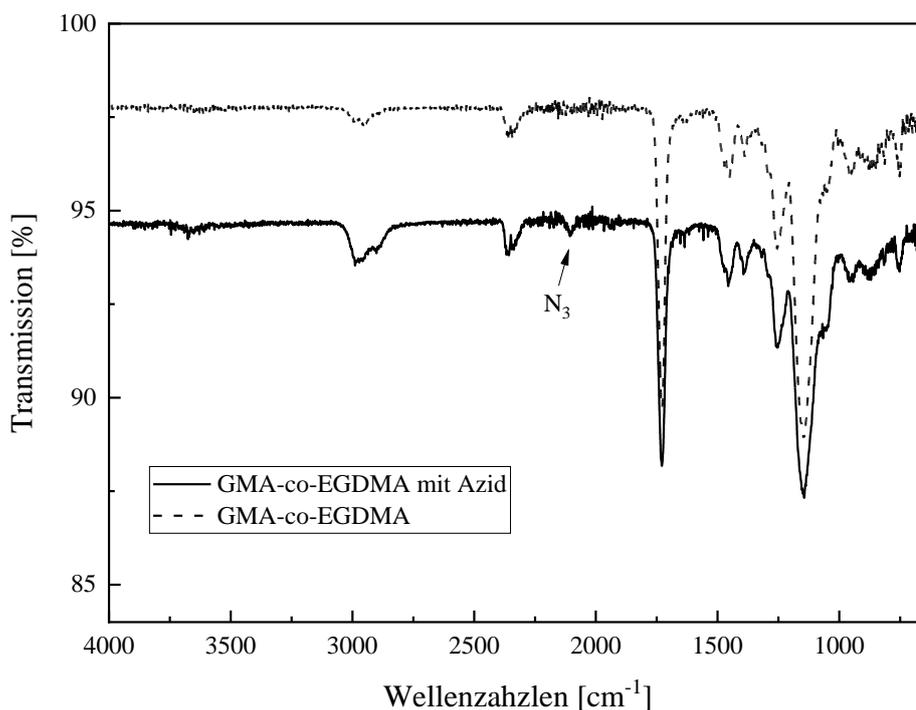
#### 8.7.1 Funktionalisierung der Partikel mit Azid

Aufgrund der hohen Ringspannung sind Epoxide reaktive Verbindungen, die bereits unter milden Reaktionsbedingungen mit starken Nucleophilen eine ringöffnende Substitutionsreaktion eingehen (Abb. 38). Für diese Umsetzung werden GMA-*co*-EGDMA-Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer monodispersen Partikelgrößenverteilung ausgewählt. Die verwendeten Partikel haben einen Vernetzermassenanteil von 70 %, einen mittleren Partikeldurchmesser von 197  $\mu\text{m}$  (CV=3,9 %) und eine spezifische BET-Oberfläche von 413  $\text{m}^2/\text{g}$ .



**Abb. 38:** Umsetzung von GMA-*co*-EGDMA mit Natriumazid.

Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Im ATR-IR-Spektrum in Abbildung 39 ist nach 24 Stunden Reaktionszeit ein charakteristisches Signal der Azid-Bande bei 2110  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Laut Literatur liegt die charakteristische, asymmetrische Azid-Schwingung bei einer Wellenzahl von 2170-2080  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[103]</sup>

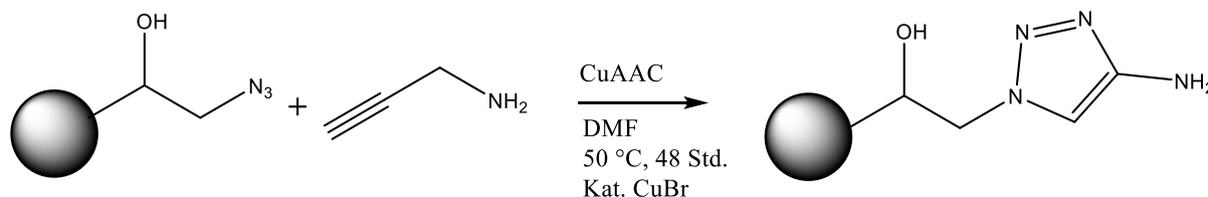


**Abb. 39:** ATR-IR-Spektrum von GMA-*co*-EGDMA und azid-funktionalisiertem GMA-*co*-EGDMA.

Die bei der Öffnung des Epoxidringes entstehende Hydroxygruppe hat ein charakteristisches, breites Signal bei über 3000 cm<sup>-1</sup>. In dem aufgenommenen ATR-IR-Spektrum ist ab einer Wellenzahl von 3400 cm<sup>-1</sup> ein schwaches Signal erkennbar, welches der Schwingungsbande der Hydroxygruppe zugeordnet werden kann. Es ist davon auszugehen, dass das Einführen der Azid-Funktionalität erfolgreich ist.

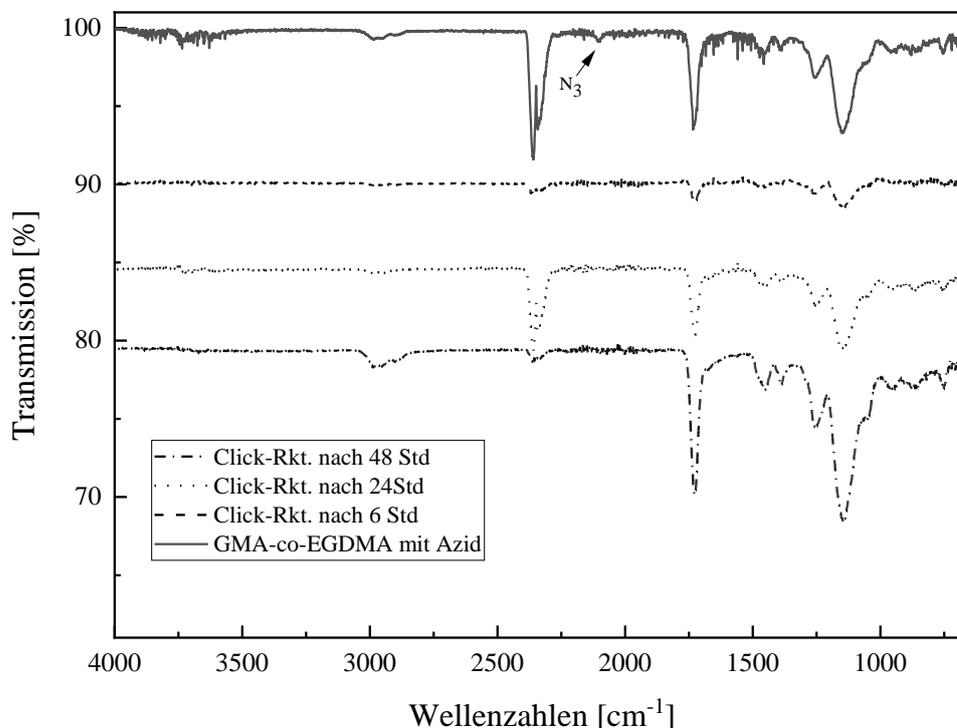
### 8.7.2 Funktionalisierung der Partikel mit Propargylamin

Nach der erfolgten Umsetzung der GMA-*co*-EGDMA-Partikel zum Azid wird im nächsten Schritt die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition durchgeführt (Abb. 40).



**Abb. 40:** Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit Propargylamin.

Die Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt, dazu werden nach 6, 24 und 48 Stunden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen (Abb. 41).



**Abb. 41:** ATR-IR-Spektrum von azid-funktionalisiertem GMA-co-EGDMA und nach der Click-Reaktion mit dem Propargylamin nach 6, 24 und 48 Stunden Reaktionszeit.

Es wird eine Abnahme des charakteristischen Signals der Azidschwingung bei 2110  $\text{cm}^{-1}$  mit fortschreitender Reaktion erwartet. Bereits nach 6 Stunden Reaktionszeit ist die Azidbande im IR-Spektrum nicht mehr zu erkennen. Die IR-Spektren nach 24 und 48 Stunden zeigen keine Unterschiede. Daraus kann geschlossen werden, dass die Umsetzung via Click-Reaktion entgegen der Annahme in weniger als 48 Stunden stattgefunden hat.

Durch die aufgenommenen ATR-IR-Spektren kann somit die erfolgreiche Durchführung der Click-Reaktion nachgewiesen werden.

### 8.8 Untersuchung der katalytischen Aktivität

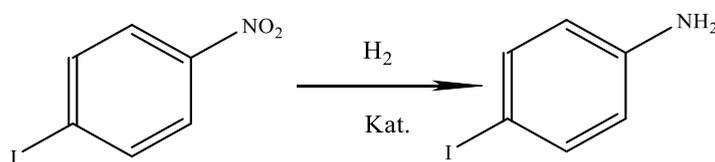
Neben den konventionellen Katalysatormaterialien - wie zum Beispiel Platin auf Aktivkohle - ist das Interesse an dem Einsatz von polymeren Trägern für die heterogene Katalyse in den

letzten Jahrzehnten stetig gewachsen. In vorangegangenen Forschungsarbeiten wurden die mittels Saat-Quellungspolymerisation synthetisierten Polymerpartikel bezüglich ihrer katalytischen Aktivität untersucht.<sup>[3]</sup> Die mit Platin beladenen, porösen Styrol-*co*-Divinylbenzol-Trägerpartikel lieferten bei der Hydrierung von Zimtaldehyd nach zwei Stunden Reaktionszeit einen Umsatz von ca. 90 % und eine Ausbeute für das gewünschte Produkt von über 60 %. Für die Hydrierung mit dem kommerziell erhältlichen Aktivkohlekatalysator konnte der nahezu vollständige Umsatz schon nach einer Stunde Reaktionszeit erreicht werden, die Ausbeute am gewünschten Produkt blieb jedoch unter 40 %.

Die in dieser Arbeit verwendeten polymeren Trägerpartikel unterscheiden sich von dem in den vorangegangenen Arbeiten untersuchten Trägermaterial in ihrer Größe. Die mittels Saat-Quellungspolymerisation hergestellten Partikel weisen mittlere Durchmesser unter 10  $\mu\text{m}$ . Die in der mikrofluidischen Anlage dargestellten Partikel haben hingegen Durchmesser im Bereich von einigen Hundert Mikrometern. Der Einsatz von größeren Trägerpartikel führt sowohl zur Minimierung des Druckverlustes als auch zur Verminderung des Arbeitsdruckes im Reaktor.

Die für die katalytischen Untersuchungen verwendeten GMA-*co*-EGDMA-Partikel weisen eine Monodispersität in Bezug auf die Größe und eine hohe spezifische Oberfläche auf. Eine Funktionalisierung der Partikel mittels Click-Reaktion ermöglicht zudem das Einführen eines Ankerplatzes, der eine bessere Haftung des Metallkatalysators gewährleisten soll. Diese Eigenschaften erlauben den Einsatz der synthetisierten Partikel als Trägermaterial in der Katalyse.

Die katalytische Aktivität der mittels Click-Reaktion mit Propargylamin funktionalisierten GMA-*co*-EGDMA-Partikel wird vom Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) am Beispiel der Hydrierung von 1-Iod-4-Nitrobenzol zu 4-Iodanilin im Miniautoklav durchgeführt (Abb. 42).



**Abb. 42:** Schematische Darstellung der Hydrierung von 1-Iod-4-Nitrobenzol zu 4-Iodanilin.

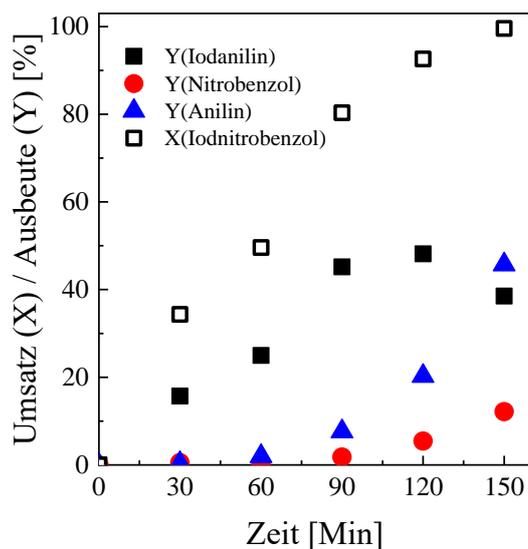
Dazu wird die GMA-*co*-EGDMA Partikel mit dem Platinprecursor imprägniert und dieser anschließend reduziert. Für die Reduktion des Platinprecursors werden zwei Ansätze gewählt:

Reduktion mittels Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) in wässriger Lösung und Reduktion im  $\text{H}_2$ -Strom bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Die theoretische Beladung mit Platin beträgt  $4,8\%$  bezogen auf die Katalysatorprobe.

Die Ergebnisse zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden von LIKAT zu Verfügung gestellt.

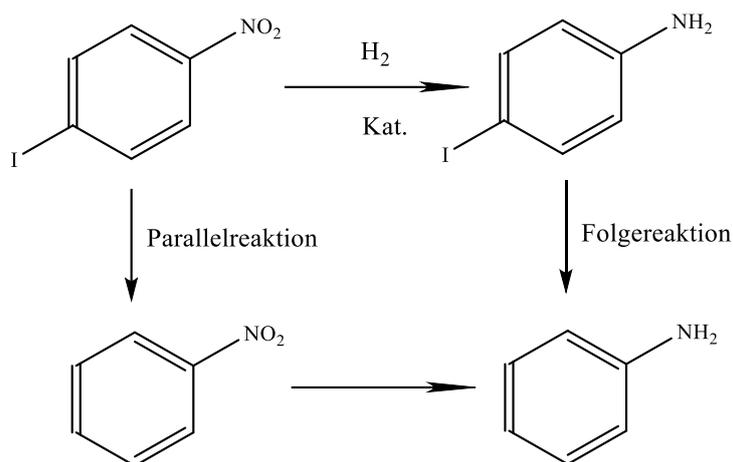
### 8.8.1 Katalysatorproben nach der Reduktion im $\text{H}_2$ -Strom

Das Umsatz/Ausbeute-Zeit-Diagramm in Abbildung 43 zeigt, dass nach zwei Stunden Reaktionszeit der nahezu vollständige Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von  $93\%$  erreicht ist, die Ausbeute des gewünschten Produkts 4-Iodanilin liegt dabei bei  $48\%$ . Beim Umsatz von  $100\%$  nach weiteren 30 Minuten Reaktionszeit sinkt die Ausbeute an 4-Iodanilin von  $48\%$  auf  $39\%$ .



**Abb. 43:** Umsatz/Ausbeute-Zeit-Diagramm der Katalysatorprobe nach der Reduktion im  $\text{H}_2$ -Strom.

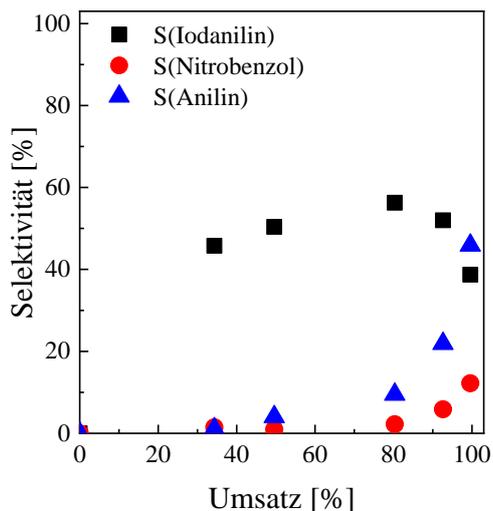
Somit ist davon auszugehen, dass sich Nebenprodukte gebildet haben. So entsteht in einer Folgereaktion das Anilin und in einer Nebenreaktion das Nitrobenzol (siehe Abb. 44)



**Abb. 44:** Schematische Darstellung der Hydrierung von 1-Iod-4-Nitrobenzol zu 4-Iodanilin mit möglichen Nebenreaktionen.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit und über 90 % Umsatz wird die Bildung von Anilin bevorzugt, es kommt folglich zu einem Abfall der Ausbeute des 4-Iodanilins. Die Bildung von Nitrobenzol ist vergleichsweise gering: so beträgt die Ausbeute von Nitrobenzol bei 93% Umsatz 5 %, beim vollständigen Umsatz – 12 %.

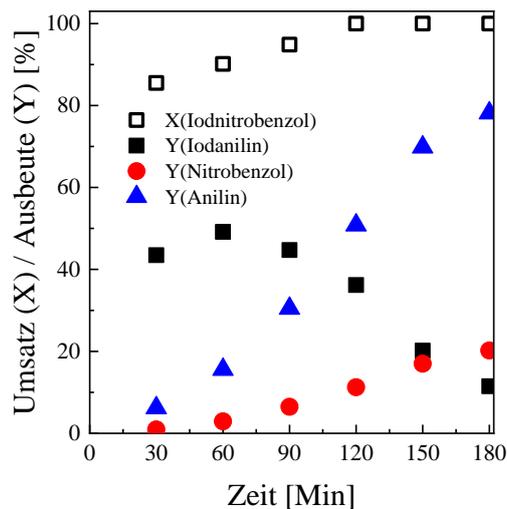
Aus dem Umsatz des Eduktes und der Ausbeute des Produktes lässt sich die Selektivität bestimmen. Das Selektivität-Umsatz-Diagramm der Katalysatorprobe nach der Reduktion im  $H_2$ -Strom ist in Abbildung 45 graphisch dargestellt. Bei dem Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von 80 % ist die Selektivität für das gewünschte Produkt 4-Iodanilin am höchsten und liegt bei 56 %.



**Abb. 45:** Selektivität-Umsatz-Diagramm der Katalysatorprobe nach der Reduktion im  $H_2$ -Strom.

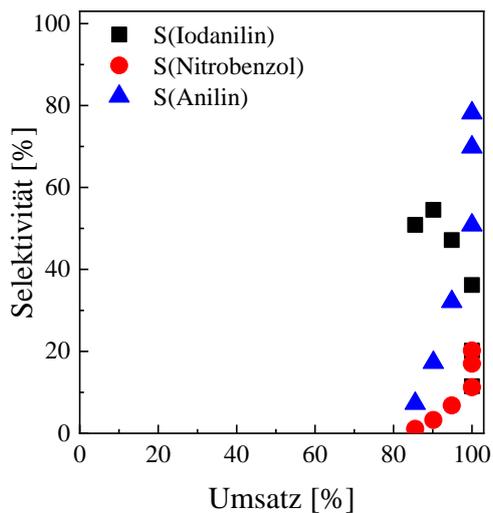
#### 8.8.2 Katalysatorproben nach der Reduktion mit Natriumborhydrid

Im Vergleich zu der im  $H_2$ -Strom reduzierten Katalysatorprobe zeigt das Umsatz/Ausbeute-Zeit-Diagramm des mit Natriumborhydrid reduzierten Trägers bereits nach 1 Stunde Reaktionszeit einen Umsatz von 1-Iod-4-Nitrobenzol von 90 % und eine Ausbeute von 4-Iodanilin von 49 % (Abb. 46). Der vollständige Umsatz wird nach 2 Stunden erreicht. Im Laufe der Reaktion kommt es zur Bildung von Nebenprodukten. Ab einem Umsatz von 90 % sinkt die Ausbeute an 4-Iodanillin, die Bildung von Anilin wird bevorzugt.



**Abb. 46:** Umsatz/Ausbeute-Zeit-Diagramm der Katalysatorprobe nach der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ .

Die Selektivität für das gewünschte Produkt 4-Iodanilin liegt bei dem Umsatz von 90 % bei 55 % (Abb. 47). Für die beiden Katalysatorträger kann somit eine ähnliche Selektivität erreicht werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Art der Hydrierung keinen signifikanten Unterschied bewirkt hat. Der Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten der beiden Katalysatorproben ist noch unklar. Es kann angenommen werden, dass die Temperatur von 180 °C zur Reduktion von Platin im  $\text{H}_2$ -Strom nicht ausreichend war.



**Abb. 47:** Selektivität-Umsatz-Diagramm der Katalysatorprobe nach der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ .

Die Ergebnisse der Bestimmung der katalytischen Aktivität zeigen für beide Katalysatorproben eine Selektivität zum gewünschten Produkt von über 55 % bei den Umsätzen über 90 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die synthetisierten Trägerpartikel ähnliche katalytische Eigenschaften wie die Polymerträgermaterialien aus den vorangegangenen Forschungsarbeiten besitzen. Es lässt sich vermuten, dass der polymere Träger nur eine untergeordnete Rolle spielt.

### 9 Ausblick

Für die Herstellung von Glycidylmethacrylat-*co*-Ethylenglykoldimethacrylat-Partikeln wurde ein mikrofluidisches Bauteil mit einfacher *co-flow*-Geometrie konzipiert und realisiert. Das aufgebaute System zeigt jedoch noch weiteres Optimierungspotential. In der vorliegenden Arbeit werden die Polymerpartikel in einem Batch-Prozess synthetisiert. Die große Schwierigkeit dabei ist, die Koaleszenz der Monomertropfen durch die Stabilisierung mit dem Emulgator sowie durch das Rühren zu verhindern. Ein möglicher Forschungsansatz zur Optimierung der Partikelsynthese und zugleich zur Erhöhung der Produktionsrate liegt in der Übertragung der Prozessparameter der durchgeführten Synthesen auf einen kontinuierlichen Prozess, wobei die radikalische Polymerisation durch die Verwendung eines geeigneten Photoinitiators gestartet werden soll. So kann die Polymerisationsreaktion unmittelbar nach der Tropfenbildung im Schlauch stattfinden und die Koaleszenz somit unterbunden werden.

Im Hinblick auf die Optimierung der heterogenen Katalyse stellt die gezielt einstellbare Porosität der Trägermaterialien eine der wichtigsten Herausforderungen dar. Die Porosität und die Porengrößenverteilung der polymeren Katalysatorträgern wird über den Anteil des Porogens an dem Monomerengemisch eingestellt. Ein weiterer Forschungsansatz kann in der anwendungsspezifischen Verbesserung dieser Eigenschaften der Polymerpartikel sowie der Untersuchung weiterer geeigneter Comonomerengemische liegen, um somit eine attraktive Alternative zu den kommerziell genutzten porösen Materialien wie z.B. Zeolithe und Aktivkohle zu bieten.

Wie in den Kapiteln 8.7.1 und 8.7.2 dieser Forschungsarbeit gezeigt ist, erfolgt die Funktionalisierung der Polymerpartikel mit katalytisch aktiven Liganden zweistufig über die Umsetzung der Epoxidgruppe mit Natriumazid und über die anschließende Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition mit Propargylamin. Eine Fragestellung, die noch weiterer Untersuchungen bedarf, ist die direkte Aminolyse der Epoxidgruppe mit Diaminen. Ein Beispiel eines möglichen Reaktionspartners ist Ethylendiamin, welches sowohl eine Aminogruppe für den nukleophilen Angriff am Epoxid als auch eine Ankergruppe für die heterogene Katalyse liefert. An dieser Stelle lassen sich weiterführende Forschungsfragen bezüglich der Modifikation der Partikeloberfläche mit funktionellen Gruppen anschließen, um somit eine Partikelmorphologie mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erschaffen.

---

**10 Literatur**

- [1] C. Weder, “Mikroporöse Polymere mit einstellbarer Porengröße,” *Angew. Chemie*, 120, 3, 456–458, **2008**.
- [2] F. Schüth, “Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse,” *Chemie Unserer Zeit*, 40, 2, 92–103, **2006**.
- [3] M. Albuszis, P. J. Roth, W. Pauer, and H.-U. Moritz, “Macroporous uniform azide- and alkyne-functional polymer microspheres with tuneable surface area: Synthesis, in-depth characterization and click-modification,” *Polym. Chem.*, 5, 19, 5689–5699, **2014**.
- [4] B. Ondruschka, W. Klemm, and P. Scholz, “Der Einsatz von Mikroreaktoren im chemisch-technischen Praktikum,” *Chemie Ing. Tech.*, 80, 1529–1537, **2008**.
- [5] M. Baerns, A. Behr, and A. Brehm, *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [6] G. Emig and E. Klemm, *Technische Chemie*, 5. Aufl. Springer-Verlag Berlin, **2005**.
- [7] H. Rehm and T. Letzel, *Der Experimentator: Proteinbiochemie/ Proteomics*, 5 Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [8] S. Dubinsky, “Microfluidic synthesis of macroporous polymer particles and development of multifunctional porous polymer hybrids,” University of Toronto, **2011**.
- [9] W. F. Reed and A. M. Alb, *Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamental to Applications*. New Orleans, Louisiana: John Wiley & Sons, **2014**.
- [10] G. F. Christopher and S. L. Anna, “Microfluidic methods for generating continuous droplet streams,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40, 19, R319–R336, **2007**.
- [11] C. A. Serra and Z. Chang, “Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles,” *Chem. Eng. Technol.*, 31, 8, 1099–1115, **2008**.
- [12] Y. Cao, S. Mao, M. Li, Y. Chen, and Y. Wang, “Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping,” *ACS Catal.*, 7, 12, 8090–8112, **2017**.
- [13] Web of Science from Thompson & Reuters, “Web of Science from Thompson &

Reuters,”

[https://apps.webofknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&SID=C3s2uUVXn3CQP8fIGJq&preferencesSaved=](https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=C3s2uUVXn3CQP8fIGJq&preferencesSaved=), **2019**.

[https://apps.webofknowledge.com/WOS\\_GeneralSearch\\_input.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&SID=C3s2uUVXn3CQP8fIGJq&preferencesSaved=](https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=C3s2uUVXn3CQP8fIGJq&preferencesSaved=)

- [14] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake, “Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device,” *Phys. Rev. Lett.*, 86, 18, 4163–4166, **2001**.
- [15] E. Kumacheva and P. Garstecki, “Microfluidic reactors for polymer particles.” John Wiley and Sons, **2011**.
- [16] Q. Xu and M. Nakajima, “The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device,” *Appl. Phys. Lett.*, 85, 17, 3726–3728, **2004**.
- [17] P. Panizza, W. Engl, C. Hany, and R. Backov, “Controlled production of hierarchically organized large emulsions and particles using assemblies on line of co-axial flow devices,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 312, 1, 24–31, **2008**.
- [18] D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, “Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis,” *Nat. Mater.*, 5, 5, 365–369, **2006**.
- [19] S. Xu *et al.*, “Generation of monodisperse particles by using microfluidics: control over size, shape, and composition,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 117, 734–738, **2005**.
- [20] D. Dendukuri, K. Tsoi, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, “Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics,” *Langmuir*, 21, 6, 2113–2116, **2005**.
- [21] Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft Lithography,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 37, 5, 550–575, **1998**.
- [22] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane),” *Anal. Chem.*, 70, 23, 4974–4984, **1998**.
- [23] W. H. Tan and S. Takeuchi, “Monodisperse alginate hydrogel microbeads for cell

- encapsulation,” *Adv. Mater.*, 19, 18, 2696–2701, **2007**.
- [24] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, and Y. Takizawa, “Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system,” *Adv. Mater.*, 18, 9, 1152–1156, **2006**.
- [25] Z. Nie, I. P. Jai, W. Li, S. A. F. Bon, and E. Kumacheva, “An ‘inside-out’ microfluidic approach to monodisperse emulsions stabilized by solid particles,” *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 49, 16508–16509, **2008**.
- [26] I. Kobayashi, T. Takano, R. Maeda, Y. Wada, K. Uemura, and M. Nakajima, “Straight-through microchannel devices for generating monodisperse emulsion droplets several microns in size,” *Microfluid. Nanofluidics*, 4, 3, 167–177, **2008**.
- [27] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, “Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices,” *Anal. Chem.*, 75, 23, 6544–6554, **2003**.
- [28] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz, “Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device,” *Science (80-. )*, 308, 5721, 537–541, **2005**.
- [29] E. Lorenceau, A. S. Utada, D. R. Link, G. Cristobal, M. Joanicot, and D. A. Weitz, “Generation of polymerosomes from double-emulsions,” *Langmuir*, 21, 20, 9183–9186, **2005**.
- [30] A. S. Utada, L.-Y. Chu, A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, C. Holtze, and D. a. Weitz, “Dripping, jetting, drops, and wetting: the magic of microfluidics,” *MRS Bull.*, 32, 09, 702–708, **2007**.
- [31] A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze, and D. A. Weitz, “Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods,” *Lab Chip*, 8, 4, 516–518, **2008**.
- [32] A. R. Abate, D. Lee, C. Holtze, A. Krummel, T. Do, and D. A. Weitz, “Functionalized glass coating for PDMS microfluidic devices,” *Citeseer*, 8, 516–8, **2009**.
- [33] T. Nisisako and T. Torii, “Microfluidic large-scale integration on a chip for mass production of monodisperse droplets and particles,” *Lab Chip*, 8, 2, 287–293, **2008**.

- [34] M. Miyazaki, T. Honda, H. Nakamura, and H. Maeda, "Development of a microreactor for amino acid polymerization," *Chem. Eng. Technol.*, 30, 3, 300–304, **2007**.
- [35] K. S. Huang, M. K. Liu, C. H. Wu, Y. T. Yen, and Y. C. Lin, "Calcium alginate microcapsule generation on a microfluidic system fabricated using the optical disk process," *J. Micromechanics Microengineering*, 17, 8, 1428–1434, **2007**.
- [36] H. Becker and C. Gärtner, "Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems," *Anal. Bioanal. Chem.*, 390, 1, 89–111, **2008**.
- [37] M. T. Gokmen and F. E. Du Prez, "Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications," *Prog. Polym. Sci.*, 37, 3, 365–405, **2012**.
- [38] C. Cramer, P. Fischer, and E. J. Windhab, "Drop formation in a co-flowing ambient fluid," *Chem. Eng. Sci.*, 59, 15, 3045–3058, **2004**.
- [39] K. V. Edmond, A. B. Schofield, M. Marquez, J. P. Rothstein, and A. D. Dinsmore, "Stable jets of viscoelastic fluids and self-assembled cylindrical capsules by hydrodynamic focusing," *Langmuir*, 22, 21, 9052–9056, **2006**.
- [40] A. L. Thangawng, P. B. Howell, J. J. Richards, J. S. Erickson, and F. S. Ligler, "A simple sheath-flow microfluidic device for micro/nanomanufacturing: Fabrication of hydrodynamically shaped polymer fibers," *Lab Chip*, 9, 21, 3126–3130, **2009**.
- [41] W. Jeong, J. Kim, S. Kim, S. Lee, G. Mensing, and D. J. Beebe, "Hydrodynamic microfabrication via 'on the fly' photopolymerization of microscale fibers and tubes," *Lab Chip*, 4, 6, 576–580, **2004**.
- [42] T. Nisisako, T. Torii, and T. Higuchi, "Droplet formation in a microchannel network," *Lab Chip*, 2, 1, 24–26, **2002**.
- [43] A. M. Gañán-Calvo, "Generation of Steady Liquid Microthreads and Micron-Sized Monodisperse Sprays in Gas Streams," *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2, 285–288, **1998**.
- [44] A. M. Gañán-Calvo and J. M. Gordillo, "Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing," *Phys. Rev. Lett.*, 87, 27 I, 2745011–2745014, **2001**.

- [45] M. Seo *et al.*, “Continuous microfluidic reactors for polymer particles,” *Langmuir*, 21, 25, 11614–11622, **2005**.
- [46] O. Okay, “Macroporous copolymer networks,” *Prog. Polym. Sci.*, 25, 6, 711–779, **2000**.
- [47] S. Mane, “Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review,” *Canchemtrans.Net*, 4, 2, 210–225, **2016**.
- [48] E. Bagda, “Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeitsparameter von Polymeren,” *Colloid Polym. Sci.*, 255, 384–392, **1977**.
- [49] F. S. Macintyre and D. C. Sherrington, “Control of porous morphology in suspension polymerized poly(divinylbenzene) resins using oligomeric porogens,” *Macromolecules*, 37, 20, 7628–7636, **2004**.
- [50] M. H. Mohamed and L. D. Wilson, “Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and Surface Area with Non Reactive Porogens,” *Nanomaterials*, 2, 2, 163–186, **2012**.
- [51] S. Mane, S. Ponrathnam, and N. Chavan, “Role of Interfacial Tension of Solvating Diluents and Hydrophilic-Hydrophobic Cross-Linkers in Hyper-Cross-Linked Solid Supports,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 27, 6893–6901, **2015**.
- [52] Q. Liu *et al.*, “Preparation and Characterization of Crosslinked Polymer Beads with Tunable Pore Morphology,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 121, 654–659, **2011**.
- [53] A. K. Hebb, K. Senoo, and A. I. Cooper, “Synthesis of porous cross-linked polymer monoliths using 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) as the porogen,” *Compos. Sci. Technol.*, 63, 16, 2379–2387, **2003**.
- [54] J. Ortiz-Palacios, J. Cardoso, and O. Manero, “Production of macroporous resins for heavy-metal removal. I. nonfunctionalized polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 4, 2203–2210, **2008**.
- [55] D. Blondeau, M. Bigan, and A. Ferreira, “Experimental-design study of the influence of the polymerization conditions on the characteristics of copolymers used for liquid chromatography,” *Chromatographia*, 51, 11–12, 713–721, **2000**.
- [56] P. D. Verweij and D. C. Sherrington, “High-surface-area resins derived from 2,3-

- epoxypropyl methacrylate cross-linked with trimethylolpropane trimethacrylate,” *J. Mater. Chem.*, 1, 3, 371–374, **1991**.
- [57] H. Deleuzel, X. Schultze, and D. C. Sherrington, “Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene)beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry,” *Polym. Bull.*, 44, 2, 179–186, **2000**.
- [58] Q. Liu *et al.*, “Unexpected behavior of 1-chlorodecane as a novel porogen in the preparation of high-porosity poly(divinylbenzene) microspheres,” *J. Phys. Chem. C*, 112, 34, 13171–13174, **2008**.
- [59] K. Turnbull, “Azides: Preparation Synthetic,” *Chem. Rev.*, 88, 2, **1988**.
- [60] R. Munirathinam, D. Joe, J. Huskens, and W. Verboom, “Regioselectivity control of the ring opening of epoxides with sodium azide in a microreactor,” *J. Flow Chem.*, 2, 4, 129–134, **2012**.
- [61] R. Huisgen, “1,3-Dipolar Cycloadditions Past and Future,” *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., 2, 10, 565–598, **1967**.
- [62] H. C. Kolb and K. B. Sharpless, “The growing impact of click chemistry on drug discovery,” *Drug Discov. Today*, 8, 24, 1128–1137, **2003**.
- [63] M. Moiola, M. G. Memeo, and P. Quadrelli, “Stapled peptides-a useful improvement for peptide-based drugs,” *Molecules*, 24, 20, **2019**.
- [64] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless, “A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective ‘ligation’ of azides and terminal alkynes,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 41, 14, 2596–2599, **2002**.
- [65] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**.
- [66] P. F. W. Simon and A. Fahmi, *Polymere - Chemie und Strukturen*. Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.
- [67] T. Wu, Y. Mei, J. T. Cabral, C. Xu, and K. L. Beers, “A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system,” *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 32,

- 9880–9881, **2004**.
- [68] C. Serra, N. Sary, G. Schlatter, G. Hadziioannou, and V. Hessel, “Numerical simulation of polymerization in interdigital multilamination micromixers,” *Lab Chip*, 5, 9, 966–973, **2005**.
- [69] T. Honda, M. Miyazaki, H. Nakamura, and H. Maeda, “Controllable polymerization of N-carboxy anhydrides in a microreaction system,” *Lab Chip*, 5, 8, 812–818, **2005**.
- [70] T. Iwasaki and J. I. Yoshida, “Free radical polymerization in microreactors. Significant improvement in molecular weight distribution control,” *Macromolecules*, 38, 4, 1159–1163, **2005**.
- [71] A. Günther and K. F. Jensen, “Multiphase microfluidics: From flow characteristics to chemical and materials synthesis,” *Lab Chip*, 6, 12, 1487–1503, **2006**.
- [72] S. Sugiura, M. Nakajima, and M. Seki, “Preparation of monodispersed polymeric microspheres over 50  $\mu\text{m}$  employing microchannel emulsification,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 16, 4043–4047, **2002**.
- [73] T. Nisisako, T. Torii, and T. Higuchi, “Novel Microreactors for functional polymer beads,” *Chem. Eng. J.*, 101, 1–3, 23–29, **2004**.
- [74] I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez, and A. M. Gañán-Calvo, “Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets,” *Science (80-. )*, 295, 5560, 1695–1698, **2002**.
- [75] W. J. Jeong *et al.*, “Continuous fabrication of biocatalyst immobilized microparticles using photopolymerization and immiscible liquids in microfluidic systems,” *Langmuir*, 21, 9, 3738–3741, **2005**.
- [76] C. Serra, N. Berton, M. Bouquey, L. Prat, G. Hadziioannou, and L. Inge, “A predictive approach of the influence of the operating parameters on the size of polymer particles synthesized in a simplified microfluidic system,” *Langmuir*, 23, 7745–7750, **2007**.
- [77] Lord Rayleigh, “On the Instability of Jets,” *Proc. London Math. Soc.*, 10, June 1873, 4–13, **1879**.

- [78] C. Weber, “Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles,” *Ztschr. f. angew. Math. und Mech.*, 11, 136–154, **1931**.
- [79] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone, and D. A. Weitz, “Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams,” *Phys. Rev. Lett.*, 99, 9, 1–4, **2007**.
- [80] S.-L. LEI and X. WANG, “Dripping and Jetting in Coflowing Liquid Streams,” *Adv. Adapt. Data Anal.*, 03, 269–290, **2011**.
- [81] J. K. Nunes, S. S. H Tsai, J. Wan, and H. A. Stone, “Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, 46, 11, 114002, **2013**.
- [82] S. Chakraborty, *Microfluidics and Microfabrication*. Springer, New York Dordrecht Heidelberg London, **2010**.
- [83] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, and H. A. Stone, “Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction,” *J. Fluid Mech.*, 595, 141–161, **2008**.
- [84] P. Garstecki, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, “Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries: A route to monodisperse emulsions,” *Phys. Rev. Lett.*, 94, 16, 1–4, **2005**.
- [85] “<https://darwin-microfluidics.com/blogs/tools/syringe-needle-gauge-table>,” 2021.
- [86] F. Svec and J. M. J. Fréchet, “Temperature, a Simple and Efficient Tool for the Control of Pore Size Distribution in Macroporous Polymers,” *Macromolecules*, 28, 22, 7580–7582, **1995**.
- [87] K. Takeda, M. Akiyama, and T. Yamamizu, “Shape-memory pore structure in porous crosslinked polystyrenes,” *Angew. Makromol. Chemie*, 157, 1, 123–136, **1988**.
- [88] R. L. Albright, “Porous polymers as an anchor for catalysis,” *React. Polym. Ion Exch. Sorbents*, 4, 2, 155–174, **1986**.
- [89] P. P. Wiczorek, B. N. Kolarz, and H. Galina, “Porous structure of highly crosslinked styrene-divinylbenzene copolymers,” *Angew. Makromol. Chemie*, 126, 1, 39–50, **1984**.
- [90] M. J. Beneš, D. Horák, and F. Svec, “Methacrylate-based chromatographic media,” *J.*

- Sep. Sci.*, 28, 15, 1855–1875, **2005**.
- [91] R. Kita, F. Svec, and J. M. J. Fréchet, “Hydrophilic polymer supports for solid-phase synthesis: Preparation of poly(ethylene glycol) methacrylate polymer beads using ‘classical’ suspension polymerization in aqueous medium and their application in the solid-phase synthesis of hydantoins,” *J. Comb. Chem.*, 3, 6, 564–571, **2001**.
- [92] F. M. B. Allan, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd Edition, London, New York, Washington, DC: Boca Raton, **2013**.
- [93] M. Nistor, Andra, Vonka, Michal, Rygl, Adam, Voclova, “Polystyrene Microstructured Foams Formed by Thermally Induced Phase Separation from Cyclohexanol Solution,” *Macromol. React. Eng.*, 11, 2, **2017**.
- [94] G. L. R. Dongyu Fang, Qinmin Pan, “Preparation and Morphology Study of Microporous Poly(HEMA–MMA) Particles,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 2, 707–715, **2007**.
- [95] W. Yang, J. Hu, Z. Tao, L. Li, C. Wang, and S. Fu, “Dispersion copolymerization of styrene and glycidyl methacrylate in polar solvents,” *Colloid Polym. Sci.*, 277, 5, 446–451, **1999**.
- [96] S. Dubinsky, J. Il Park, I. Gourevich, C. Chan, M. Deetz, and E. Kumacheva, “Toward controlling the surface morphology of macroporous copolymer particles,” *Macromolecules*, 42, 6, 1990–1994, **2009**.
- [97] J. Pelzbauer, Z., Lukas, J., Svec, F., Kalal, “Morphology of Polymeric Sorbents based on Glycidylmethacrylate Copolymers,” *J. Chromatogr.*, 171, 101–107, **1979**.
- [98] D. Horák, Z. Pelzbauer, F. Švec, and J. Kálal, “Reactive polymers. XXXIII. The influence of the suspension stabilizer on the morphology of a suspension polymer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 10, 3205–3211, **1981**.
- [99] J. Horak, D., Svec, F., Bleha, M., Kalal, “The Effect of Polymerization Conditions on the Specific Surface Area of Macroporous Copolymers from Glycidylmethacrylate-Ethylenedimethacrylate,” *Angew. Makromol. Chemie*, 95, 109–115, **1981**.
- [100] W. T. Ford, J. Lee, and M. Tomoi, “Mechanisms of Polymer-Supported Catalysis . 3 . Ion Exchange Limitations and Macroporous Polystyrene Supports,” 1246–1251, **1982**.

- [101] K. Dusek, *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. New York: Plenum Press, **1971**.
- [102] D. Horak, Z. Pelzbauer, M. Bleha, M. Ilavskp, and F. Svec, “Polymerization Feed on Morphology and Some,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1980, 411–421, **1981**.
- [103] H. Günzler and H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [104] “[www.sigmaldrich.com](http://www.sigmaldrich.com),” **2021**.

## 11 Verwendete Chemikalien

Die Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen sind gemäß der GHS-Gefahrstoffkennzeichnung in der Tabelle 12 veranschaulicht.

Tabelle 12: Verwendete Chemikalien und Sicherheit (\* kein gefährlicher Stoff gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008). <sup>[104]</sup>

Chemikalie	GHS-Piktogramm Kennzeichnung	H- und P-Sätze
Aceton CAS: 67-64-1		H: 225, 319, 336 P: 210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
Ammoniumchlorid CAS: 12125-02-9		H: 302, 319 P: 264, 270, 280, 301+312, 305+351+338, 337+313
Cyclohexanol CAS: 108-93-0		H: 302+312+332, 315, 319, 335, 411 P: 273, 280, 301+312, 302+352+312, 304+340+312, 305+351+338
Dibenzoylperoxid CAS: 94-36-0		H: 242, 317, 319, 410 P: 210, 235, 273, 280, 370+378, 410
Dibutylphthalat CAS: 84-74-2		H: 360FD, 410 P: 201, 202, 273, 280, 308+313, 391

## 11 Verwendete Chemikalien

---

Diethylphthalat*	–	–
CAS: 84-66-2		
Dichlormethan		H: 315, 319, 336, 351
CAS: 75-09-2		P: 201, 202, 261, 302+352, 305+351+338
Diethylether		H: 224, 302, 336
CAS: 60-29-7		P: 210, 233, 240, 241, 301+312, 403+233
N,N-Dimethylformamid		H: 226, 312+332, 319, 360D
CAS: 68-12-2		P: 210, 280, 303+361+353, 304+340+312, 305+351+338, 308+313
Ethanol		H: 225, 319
CAS: 64-17-5		P: 210, 240, 241, 242, 305+351+338
Ethylenglykoldimethacrylat		H: 317, 335
CAS: 97-90-5		P: 261, 271, 272, 280, 302+352, 304+340+312
Glycidylmethacrylat		H: 302, 311, 314, 317, 335, 341, 350, 360F, 372
CAS: 106-91-2		P: 201, 280, 301+312, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338

## 11 Verwendete Chemikalien

Kupfer(I)-bromid		H: 302+312, 315, 318, 410
CAS: 7787-70-4		P: 264, 273, 280, 301+312, 302+352+312, 305+351+338
Methanol		H: 225, 301+311+331, 370
CAS: 67-56-1		P: 210, 233, 280, 301+310, 303+361+353, 304+340+311
Natriumazid		H: 300+310+330, 373
CAS: 26628-22-8		P: 262, 273, 280, 302+352+310, 304+340+310
Natriumdodecylsulfat		H; 228, 302+332, 315, 318, 335, 411
CAS: 151-21-3		P: 210, 273, 280, 301+312, 304+340+312, 305+351+338
Ammoniumchlorid		H: 302, 314
CAS: 35103-79-8		P: 280, 305+351+338, 310
Polyvinylalkohol*		
CAS: 9002-89-5	—	—
Propargylamin		H: 225, 302, 310, 314
CAS: 2450-71-7		P: 210, 233, 280, 301+312, 303+361+353, 305+351+338

## 11 Verwendete Chemikalien

---

Quecksilber		H: 330, 360D, 372, 410
CAS: 7939-97-6		P: 201, 202, 260, 264, 273, 304+340+310
Styrol		H: 226, 315, 319, 332, 361D, 372
CAS: 100-42-5		P: 201, 210, 302+352, 304+340+312, 305+351+338, 308+313
N,N,N',N'- Tetramethylethylendiamin		H: 225, 301+331, 314
CAS: 110-18-9		P: 210, 233, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Triethylamin		H: 225, 302, 311+331, 314, 335
CAS: 121-44-8		P: 210, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+311, 305+351+338+310

---

**12 Anhang**

## 12.1 Messdaten

## 12.1.1 Dichtebestimmungen

Tabelle 13: Messdaten der gravimetrischen Dichtebestimmung der verwendeten Emulgatorlösungen.

<b>Emulgatorlösung</b>	<b>Dichte [kg/m<sup>3</sup>]</b>
5 % PVOH	986,2
5 % PVOH/0,25 % SDS	1016,6
5 % PVOH/3 % SDS	1013,8
7 % PVOH	1024,8

## 12.1.2 Viskositätsmessungen

Tabelle 14: Messdaten der kinematischen Viskosität  $\nu$  sowie die berechnete dynamische Viskosität  $\eta$  der verwendeten Emulgatorlösungen.

<b>Emulgatorlösung</b>	<b>kinematische Viskosität [m<sup>2</sup>/s]</b>	<b>dynamische Viskosität [Pa·s]</b>
5 % PVOH	$22,14 \cdot 10^{-6}$	$21,834 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/0,25 % SDS	$15,24 \cdot 10^{-6}$	$15,493 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/3 % SDS	$134,41 \cdot 10^{-6}$	$136,265 \cdot 10^{-3}$
7 % PVOH	$78,84 \cdot 10^{-6}$	$80,795 \cdot 10^{-3}$

## 12.1.3 Ober- und Grenzflächenspannung

Tabelle 15: Messdaten der Oberflächenspannung  $\sigma_k$  der verwendeten Emulgatorlösungen.

<b>Emulgatorlösung</b>	<b>Oberflächenspannung [N/m]</b>
5 % PVOH	$44,545 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/0,25 % SDS	$43,223 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/3 % SDS	$38,4 \cdot 10^{-3}$
7 % PVOH	$45,884 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 16: Messdaten der Grenzflächenspannung  $\sigma_{kd}$  zwischen der kontinuierlichen und der dispersen ( $w_{GMA}/w_{EGDMA} = 1:1$ ) Phase.

<b>kontinuierliche Phase</b>	<b>Grenzflächenspannung [N/m]</b>
5 % PVOH	$4,7 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/0,25 % SDS	$5,5 \cdot 10^{-3}$
5 % PVOH/3 % SDS	$4,2 \cdot 10^{-3}$
7 % PVOH	$7,9 \cdot 10^{-3}$

## 12.2 Kennzahlen

Tabelle 17: Dimensionslose Kennzahlen.

Kennzahl	Name	Formel
$Ca$	Kapillarzahl	$Ca = \frac{\eta \cdot u}{\sigma}$
$Re$	REYNOLDS-Zahl	$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot l}{\eta} = \frac{u \cdot l}{\nu}$
$We$	WEBER-Zahl	$We = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot l}{\sigma}$

## 12.3 Beispiel zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen

In diesem Abschnitt wird eine exemplarische Berechnung der REYNOLDS-Zahl, der Kapillarzahl sowie der WEBER-Zahl für die kontinuierliche Emulgatorphase mit einem PVOH-Massenanteil von 5 % und einer Förderrate von 50 mL/h gezeigt.

*Daten zur Berechnung:*

Dichte der kontinuierlichen Phase:  $\rho = 986,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

kinematische Viskosität:  $\nu = 22,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

dynamische Viskosität:  $\eta = \nu \cdot \rho = 21,834 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = 21,834 \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$

Grenzflächenspannung:  $\sigma_{kd} = 4,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$

Förderrate der kontinuierlichen Phase:

$$Q_k = 50 \frac{\text{mL}}{\text{h}} = 0,014 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase:

$$u_k = \frac{Q_k}{A} = \frac{Q_k}{\pi \cdot r^2} = \frac{0,014 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{7,854 \cdot 10^7 \text{m}^2} = 0,018 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Mit:

$A$  = Querschnittsfläche des Dosierschlauchs

$r$  = Radius des Dosierschlauchs,  $r = 0,5 \text{ mm}$ ,

Für die dimensionslosen Kennzahlen ergeben sich somit folgende Werte:

$$Re = \frac{u_k \cdot l}{\nu} = \frac{0,018 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{m}}{22,14 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 0,813$$

$$Ca = \frac{\eta \cdot u_k}{\sigma_{kd}} = \frac{21,834 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \cdot 0,018 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{4,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}} = 8,4 \cdot 10^{-2}$$

$$We = \frac{\rho \cdot u_k^2 \cdot l}{\sigma_{kd}} = \frac{986,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,018^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{m}}{4,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}} = 6,8 \cdot 10^{-2}$$

Mit:

$l$  = Durchmesser des Dosierschlauchs,  $l = 1 \text{ mm}$

#### 12.4 Berechnungen zur Kontinuitätsgleichung

Kontinuitätsgleichung:  $Q_d = u_{d,1} \cdot \frac{\pi}{4} d_1^2 = u_{d,2} \cdot \frac{\pi}{4} d_2^2 = \text{const.}$

Förderrate der dispersen Phase:  $Q_d = 1,5 \frac{\text{mL}}{\text{h}} = 4,167 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$

Kanüleninnendurchmesser:  $d_1 = 108 \mu\text{m}, d_2 = 82,6 \mu\text{m}$

Querschnittsfläche der Kanüle:  $A_1 = \frac{\pi}{4} d_1^2 = 9,161 \cdot 10^{-9} \text{m}^2$

$$A_2 = \frac{\pi}{4} d_2^2 = 5,359 \cdot 10^{-9} \text{m}^2$$

Strömungsgeschwindigkeit der dispersen Phase:

$$u_{d,1} = \frac{Q_d}{A_1} = 0,045 \frac{m}{s}$$

$$u_{d,2} = \frac{Q_d}{A_2} = 0,078 \frac{m}{s}$$

### 12.5 Verwendete Geräte

Tabelle 18: Verwendete Geräte.

<b>Gerät</b>	<b>Kennzeichnung</b>	<b>Hersteller</b>
Spritzenpumpe	Micro Propeller LSP02-1B	Longer Pump
Spritzenpumpe	KDS 210/210P Legacy	KD Scientific
Analysenwaage	MP8-2	Sartorius AG
Präzisionswaage	MC1 LC 2200 P	Sartorius AG
Heizrührer	MR3001 K	Heidolph
Temperaturfühler	VT-6	VWR
Rührplatte	RT15	IKA-Werke
Thermostat	T820/H	Elma
ATR-IR-Spektrometer	Nicolet iS10	Thermo Scientific

---

Rasterelektronenmikroskop	LEO Gemini 1525	Carl Zeiss AG
Lichtmikroskop	DMi8A	Leica
Fotokamera	EOS 550D	Canon
Tensiometer	K 100 MK2	Krüß GmbH
Viscoboy	VB/2	Lauda
Ubbelohde-Kapillare	I c, II c, III c	Schott
Thermostat		Lauda
Surfer-Analysengerät	Surfer BET N <sub>2</sub> Adsorption	Thermo Scientific
Proben-Ausheizstation		Thermo Scientific
Quecksilber-Befüllleinheit	Pascal 140 Series	Thermo Scientific
Quecksilber-Befüllleinheit	Pascal 440 Series	Thermo Scientific

---

12.6 Verwendete Software

Tabelle 19: Verwendete Software.

---

MS Office 2010

Origin 2019

ImageJ

Inkscape

ChemDraw 19.0

Mendeley Desktop

Solid

Surfer

---

### **Erklärung zur Dissertation**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich unter Verwendung angegebener Quellen angefertigt zu haben sowie diese Arbeit nicht zuvor an anderer Stelle eingereicht zu haben.

Hamburg, den 25.11.2022